

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



#### Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

#### Nutzungsrichtlinien

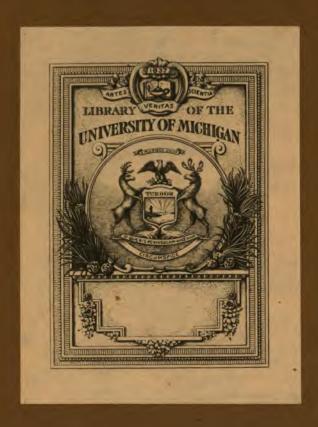
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + Beibehaltung von Google-Markenelementen Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

#### Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com/durchsuchen.











Hermann Hellriegel † 24. September 1895.



# Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen.

#### Organ für

## naturwissenschaftliche Forschungen

auf dem Gebiete der Landwirtschaft.

#### Unter Mitwirkung

#### sämtlicher Deutschen Versuchs-Stationen

herausgegeben von

#### Dr. Friedrich Nobbe,

Geheimer Hofrat, Professor an der Kgl. Akademie und Vorstand der physiologischen Versuchsund Samenkontroll-Station zu Tharand.

"Concordia parvae res crescunt . . . "



#### Band XLVI.

Mit 4 Tafeln und 2 Abbildungen im Text.

#### BERLIN.

VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY.

SW., Hedemannstrasse 10.

1896.



Cor p. selo Harri-10-22-76 13896

## Inhalt

des

## XLVI. Bandes der "Landwirtschaftl. Versuchs-Stationen".

### Autoren.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Seite
Aeby, J. H., Darmstadt: Beitrag zur Frage der Stickstoffernährung der Pflanzen	409
<del></del>	400
Barnstein, F.: s. Mitteilungen a. d. Kgl. Versuchs-Station Möckern.	
Behrens, J., Karlsruhe: Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tabaks-	
pflanze.	
IX. Über Mikroorganismen des Tabaks nach der Ernte · · · ·	163
X. Über die Mittel zur Hebung der Qualität des Tabaks · · ·	181
Bersch, Wilh., Wien: Über die Zusammensetzung der Mispel (Mespilus	
germanica L.) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	471
Derselbe: Die Zusammensetzung der verschiedenen Melonensorten · ·	473
Derselbe: s. Untersuchungen über die Futtermittel des Handels.	
Bittó, Béla von, Budapest: Neuere Untersuchungen über die chemische	
Zusammensetzung der Paprikaschote · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	309
	303
Einecke, Alb.: s. Mitteilungen a. d. landw. VersStation u. dem agrik	
chem. Laboratorium der Universität Jena.	
Franke, E.: s. Mitteilungen a. d. landw. VersStation u. dem agrik	
chem. Laboratorium der Universität Jena.	
Gerlach, Max, Posen: Über das Verhalten der wasserlöslichen Phosphor-	
säure gegen absorbierende Bestandteile des Bodens · · · · · ·	201
Haarst, J. van: s. Dr. Otto Pitsch.	
Heiber, Bonn: Zur Bestimmung des Stickstoffs im Peruguano · · ·	407
Hiltner, L.: s. Mitteilungen a. d. Kgl. pflanzen-physiol. VersStation	
zu Tharand.	
Hoffmeister, W., Insterburg: Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure	
in den Thomasschlacken · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	399
	F~.
der Bewegung auf die Milchproduktion · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	329
	323
Köhler, A.: s. Mitteilungen a. d. Kgl. VersStation Möckern.	. :
Lookeren-Campagne, C. J. van (Ref.) und P. J. van der Veen,	
Klatten (Java): Über Indigobildung aus Pflanzen der Gattung "In-	
digofera"••••••••••••••••••••••••••••••••••••	249

	Seite
Mitteilungen aus dem agrikultur-chemischen Laboratorium des	
Polytechnikums in Zürich.	
XLIX. SCHULZE, Prof. Dr. E : Untersuchungen über die zur Klasse	
der stickstoffhaltigen organischen Basen gehörenden Be-	
standteile einiger landwirtschaftlich benutzter Samen, Öl-	
kuchen und Wurzelknollen, sowie einiger Keimpflanzen.	
Ausgeführt in Verbindung mit S. Frankfurt, E. Winter-	
STRIN und einigen anderen Mitarbeitern	23
XL. Derselbe: Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile	
junger grüner Pflanzen von Vicia sativa	383
XLI. Derselbe: Über das Vorkommen von Arginin in den Wurzeln	
und Knollen einiger Pflanzen · · · · · · · · · ·	451
Mitteilungen aus dem chem. Laboratorium des landw. Instituts	•02
des norwegischen Staates zu Aas.	
Sebelien, John: Untersuchungen über die Wirkung des Walfisch-	
Fleischmehls und des Heringsmehls bei der Verfütterung dieser Stoffe besonders für das Milchvieh, nebst Bemerkungen über	
die Anordnung von Fütterungsversuchen überhaupt. (Hierzu	
Tafel III und IV) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	OKO
Tatel III und IV)	259
Mitteilungen aus der landw. Versuchs-Station und dem agrikultur-	
chemischen Laboratorium der Universität Jena.	
I. PFRIFFER, Prof. Dr. TH. und H. THURMANN: Über die Be-	
stimmung des Nitrat-Stickstoffs neben dem organischen	
Stickstoff	1
II. EINECKE, ALB.: Über die Zusammensetzung verschiedener	04
Sorten Beerenobst	21
III. PFRIFFER, Prof. Dr. Th. und E. FRANKE: Beitrag zur Frage	
der Verwertung elementaren Stickstoffs durch den Senf.	
(Hierzu Tafel I)	117
Mitteilungen aus der Kgl. pflanzen-physiologischen Versuchs-Station	
Tharand.	
LVI. Hiltner, Dr. L.: Über die Bedeutung der Wurzelknöllchen	
von Alnus glutinosa für die Stickstoffernährung dieser	
Pflanze (Hierzu Tafel II) · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	153
Mitteilungen aus der Kgl. Versuchs-Station Möckern.	
Köhler, Dr. A. (Ref.), Dr. F. Barnstein und Dr. W. Zielstorff:	
Beiträge zur Kunn'schen Methode der künstlichen Verdauung	
stickstoffhaltiger Futterstoffe durch Pepsinlösung · · · · ·	193
Pfeiser, Th.: s. Mitteilungen a. d. landw. VersStation und dem agrik	
chem. Laboratorium der Universität Jena.	
Pitsch, Otto, Wageningen: Versuche zur Entscheidung der Frage, ob	
salpetersaure Salze für die Entwickelung der landw. Kulturgewächse	
unentbehrlich sind. (Unter Mitwirkung von J. van Haarst) · ·	357
Puchner, H., Weihenstephan: Über die Bestimmung der Trockensubstanz	
im Torf · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	221
Prianischnikow, D., Moskau: Weitere Beiträge zur Kenntnis der	
Keimungsvorgänge. (Mit 2 Abbilduugen.)	
a) Wird das Asparagin in Dunkelheit bei Kohlenhydratzufluss	
regeneriert?	459

	Seite
b) Ist der Eiweisszerfall bei der Keimung ein Oxydations- oder	
Hydratationsprozess? · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	464
c) Zusammenstellung der für Vicia sativa gefundenen Zahlen •	<b>466</b>
Schulse, E.: s. Mitteilungen a. d. agrikchem. Laboratorium des Poly-	
technikums in Zürich.	
Sebelien, J.: s. Mitteilungen a. d. chem. Laboratorium des landw.	
Instituts des norwegischen Staates zu Aas.	
Thurmann, H.: s. Mitteilungen a. d. agrikchem. Laboratorium des	
Polytechnikums in Zürich.	
Untersuchungen über die Futtermittel des Handels, veranlasst 1890	
auf Gruud der Beschlüsse in Bernburg und Bremen durch den Ver-	
band landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.	
XII. Mais und Maisabfälle. Berichterstatter Dr. WILHELM	
Bersch, Wien	85
XIII. Hirse und Hirseabfälle. Berichterstatter Dr. WILHELM	
Bersch, Wien	103
Veen, P. J. van der: s. C. J. van Lookeren-Campagne.	
Weiske, H., Breslau: Vergleichende Untersuchungen über die chemische	
Zusammensetzung der Knochen, Zähne etc. wilder und zahmer	
Kaninchen	233
Derselbe (Ref.) und Wicke, A., Breslau: Versuche über die Verdaulich-	
keit und den Nährwert der Kürbiskernkuchen und der Buchweizen-	
körner · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	371
Wicke, A.: s. H. Weiske.	011
Zielstorff, Dr. W.: s. Mitteilungen a. d. Kgl. VersStation Möckern.	
Ziciswin, Di. W.; S. mittellungen a. u. agi. VersStation mocketh.	
Sachregister.	
-	
Allgemeines.	
•	
Personal-Notizen: J. Brummer, Jens + S. 84. — Rob. Sachsen,	
Leipzig + S. 84. — K. MULLER, Hildesheim S. 84. — Ed. Eidam,	
Breslau S. 84. — Ad. Planta, Zürich + (Nachruf von E. Schulze)	
S. 79. — Julius Kuhn, Halle a. S. (Festfeier des 70. Geburtstags)	
S. 479. — Julius v. Schroeder, Tharand † S. 480. — Herm. Hell-	
RIEGEL, Bernburg + (Nachruf von H. WILFARTH) S. 441. — G. THOMS,	
Riga S. 480. — C. v. Seelhorst, Jena, S. 480.	
Fachliterarische Eingänge · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	477
Boden. Düngemittel. Düngungsversuche.	
Über das Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure gegen absorbierende	904
Bestandteile des Bodens. Von Dr. Max Gerlach	201 221
Über die Bestimmung der Trockensubstanz im Torf. Von Dr. H. Puchner	221
Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Thomasschlacken. Von	200
Prof. Dr. W. Hoffmeister	399 407
	411/

•	Seite
Pflanzenwachstum. Bestandteile der Pflanzen. Vegetationsversuche.	
Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tabakspflanze. Von Dr. J. Behrens.	
IX. Über Mikroorganismen des Tabaks nach der Ernte	163
X. Über die Mittel zur Hebung der Qualität des Tabaks · · ·	181
Versuche zur Entscheidung der Frage, ob salpetersaure Salze für die	
Entwickelung der landw. Kulturgewächse unentbehrlich sind. Von Dr. Otto Pitsch, unter Mitwirkung von J. van Haarst	957
Weitere Beiträge zur Kenntnis der Keimungsvorgänge. Von D. Pria-	357
nischnikow.	
a) Wird das Asparagin in Dunkelheit bei Kohlenhydratzufluss	
regeneriert? · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	459
b) Ist der Eiweisszerfall bei der Keimung im Oxydations- oder Hydratationsprozess? • • • • • • • • • • • • • • • • • •	404
Hydratationsprozess	464
Über die Zusammensetzung verschiedener Sorten Beerenobst. Von	01
Alb. Einecke · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	21
Basen gehörenden Bestandteile einiger landwirtschaftlich benutzten	
Samen, Ölkuchen und Wurzelknollen, sowie einiger Keimpflanzen,	
ausgeführt in Verbindung mit S. Frankfurt, E. Winterstein und	
einigen anderen Mitarbeitern von Prof. Dr. E. Schulze	<b>2</b> 3
Über Indigobildung aus Pflanzen der Gattung Indigofera. Von C. J. van Lookeren-Campagne und P. J. van der Veen	249
Neuere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der	210
Paprikaschote. Von Béla von Bittó · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	309
Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile junger Pflanzen von	
Vicia sativa. Von Prof. Dr. E. Schulze	383
Pflanzen. Von Prof. Dr. E. Schulze · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	451
Über die Zusammensetzung der Mispel (Mespilus germanica $L$ .). Von	101
Dr. Wilh. Bersch · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	471
Die Zusammensetzung der verschiedenen Melonensorten. Von Dr. Wilh.	450
Bersch	473
Beitrag zur Frage der Verwertung elementaren Stickstoffs durch den	440
Senf. Von Prof. Dr. Th. Pfeiffer und E. Franke. (Hierzu Tafel I) Über die Bedeutung der Wurzelknöllchen von Alnus glutinosa für die	117
Stickstoffernährung dieser Pflanze. Von Dr. L. Hiltner. (Hierzu	
Tafel II) · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	153
Beitrag zur Frage der Stickstoffernährung der Pflanzen. Von Dr.	
J. H. Aeby	409
Versuche zur Entscheidung der Frage, ob salpetersaure Salze für die Entwickelung der landw. Kulturgewächse unentbehrlich sind. Von	
Dr. O. Pitsch, unter Mitwirkung von J. van Haarst • • • • •	357

Nahrungs- und Futtermittel. Bestandteile des Tier- körpers. Fütterungsversuche.	Seite
Untersuchungen über die Futtermittel des Handels, veranlasst 1890 auf Grund der Beschlüsse in Bernburg und Bremen durch den "Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche."	
XII. Mais und Maisabfälle. Berichterstatter Dr. Wilhelm Bersch XIII. Hirse und Hirseabfälle. Berichterstatter Dr. Wilhelm Bersch Beiträge zur Kühn'schen Methode der künstlichen Verdauung stickstoff-	85 103
haltiger Futterstoffe durch Pepsinlösung. Von Dr. A. Köhler (Ref.), Dr. F. Barnstein und Dr. W. Zielstorff	193
Vergleichende Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Knochen, Zähne etc. wilder und zahmer Kaninchen. Von Dr. H. Weiske · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	233
Untersuchungen über die Wirkung des Walfisch-Fleischmehls und des Heringsmehls bei der Verfütterung dieser Stoffe besonders für das Milchvieh, nebst Bemerkungen über die Anordnung von Fütterungsversuchen überhaupt. Von John Sebelien. (Hierzu Tafel III u. IV) Über den Einfluss anstrengender Bewegung auf die Milchproduktion.	259
Von Dr. Theod. Henkel	329 371
Analytisches.	
Über die Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs neben dem organischen Stickstoff. Von Prof. Dr. Th. Pfeisser und H. Thurmann · · · · · Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Thomasschlacken. Von	1
Prof. Dr. W. Hoffmeister · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	399 221
Technisches.	
Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tabakspflanze. Von Dr. J. Behrens. IX. Über Mikroorganismen des Tabaks nach der Ernte X. Über die Mittel zur Hebung der Qualität des Tabaks Über den Einfluss anstrengender Bewegung auf die Milchproduktion. Von Dr. Theod. Henkel	163 181 329
Über Indigobildung aus Pflanzen der Gattung Indigofera. Von C. J. van Lookeren-Campagne und P. J. van der Veen	249

#### VIII

Zur Statistik des landwirtschaftlichen Versuchswesen	Seite S.
Versuchs- und Kontrol-Station zu Görlitz	239
Versuchs-Station zu Sobieszyn · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	240
Versuchs-Station für Flachsbau und Flachsbereitung zu Trautenau Das analytische Staats-Laboratorium zu Cape Town (Kap der Guten	240
Hoffnung)	241
Projekt einer landwirtschaftlichen Versuchs-Station in Ostafrika	243
Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.	
Einladung, Programm und Tagesordnung für die VIII. Hauptversammlung	246

## Mitteilungen aus der landw. Versuchs-Station und dem agrikulturchemischen Laboratorium der Universität Jena.

## I. Über die Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs neben dem organischen Stickstoff.

Von

#### TH. PFEIFFER und H. THURMANN.

Auf Anregung der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft sind mehrere Versuchs-Stationen seit zwei Jahren damit beschäftigt, die sich bei der Zersetzung resp. der Konservierung des Stallmistes abspielenden Prozesse einem näheren Studium zu unterwerfen. An diesen Arbeiten, deren Ergebnisse erst später in einer zusammenfassenden Schrift veröffentlicht werden sollen, beteiligt sich auch die Versuchs-Station Jena. obigem Zweck dienenden gelegentlichen Besprechungen der Versuchsleiter wurde wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass die Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs neben organischem Stickstoff grosse Schwierigkeiten verursache, und da auch wir diese Erfahrung machten, so haben wir uns zu einer Prüfung der bislang üblichen Methoden entschlossen, die uns dann bald erkennen liess, dass letztere mit Fehlern behaftet sind. Unser Bestreben, auf einem anderen Wege zum Ziele zu gelangen, ist lange ohne Erfolg geblieben, aber schliesslich sind wir doch zur Feststellung eines neuen Verfahrens gelangt, welches die Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs auch bei Anwesenheit grosser Mengen organischen Stickstoffs mit grosser Schärfe gestattet.

Bevor wir zur Mitteilung dieser Methode schreiten, haben wir die Gründe darzulegen, welche uns veranlassen, die älteren Methoden als fehlerhaft zu bezeichnen, und ferner scheint es uns zweckmässig zu sein, auch über misslungene Versuche einige Angaben zu machen, um anderen, welche vielleicht ähnliche Wege einzuschlagen geneigt sein könnten, zeitraubende Arbeit zu ersparen. Eine vollständige Wiedergabe der sehr zahlreichen Analysenergebnisse muss hierbei selbstverständlich aus naheliegenden Gründen unterbleiben; die wichtigsten Befunde sollen vielmehr lediglich an einzelnen Beispielen erläutert werden.

In der Literatur¹) finden sich für vorliegenden Zweck zwei Wege vorgezeichnet: Bestimmung der Salpetersäure nach Schlösing durch Messen des daraus mit Hülfe von Eisenchlorür reduzierten. Stickoxyds, sowie Reduktion der Salpetersäure in alkalischer Lösung mit Zinkstaub zu Ammoniak. Die notwendigen vorbereitenden Operationen werden später erwähnt werden.

Die zweite Methode würde entschieden den Vorzug grösster Einfachheit besitzen, weshalb dieselbe in erster Linie Berücksichtigung fand. Es ist bekanntlich diejenige, welche vom Verbande der landw. Versuchs-Stationen zur Bestimmung des Stickstoffs im Chilisalpeter angenommen worden ist, und welche nach der Kühn'schen Modifikation in einer Reduktion der Salpetersäure unter Zusatz von 80 ccm Natronlauge (1.35 spec. Gew.) 5 g Zinkstaub und 5 g Eisenpulver mit nachfolgender Destillation des gebildeten Ammoniaks besteht. Die eigentliche Salpetersäurebestimmung kann bei Gegenwart anderer Stickstoffverbindungen natürlich erst erfolgen, nachdem das fertiggebildete, sowie das aus organischen Stickstoffverbindungen beim Kochen mit Lauge entstehende Ammoniak ist. Wir suchten deshalb festzustellen, ob getrockneter Stallmist direkt durch Kochen mit Magnesia usta resp. Natronlauge in gedachter Richtung zur Nitratbestimmung genügend vorbereitet werden kann, und ob letztere die zugesetzten Salpetermengen richtig wiederfinden lässt. Von verschiedenen zur Verfügung stehenden Stallmistproben wurden je 4 g der Destillation mit Alkalien unter Bestimmung des übergehenden Stickstoffs unterworfen, während darin nebenher auch der Gehalt an Gesamtstickstoff und an in Wasser löslichem Stickstoff ermittelt wurde.

<sup>1)</sup> cfr. u. a. Konig, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, S. 136.

Mit	Magnesia		٠ يا (		15.2 mg	18.6 mg	10.5 mg
27	10 ccm Laug	re 1)	(∰t̃.		20.0 "	"	- "
n	80 ". "	erste Destillation	( <b>3</b> 5 ·	•	<b>22</b> .5 "	25.4 "	24.2 "
72	80 , ,	zweite "	J • .		"	"	2.2

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Destillation mit Magnesia, wie von vornherein erwartet werden musste, nicht genügt, und dass gleiches auch von der Anwendung von nur 10 ccm Lauge gilt. Bei der Destillation mit 80 ccm Lauge wurden aber meist annähernd dieselben Mengen Stickstoff gefunden, wie bei der Bestimmung des in Wasser löslichen Stickstoffs. Es schien somit zu gelingen, letzteren auf diese Weise fast vollständig in Ammoniak überzuführen und zu beseitigen. namentlich wenn man eine längere (zweite) Destillation wählte. In letzterem Falle wurde allerdings bereits ein Bruchteil des in Wasser unlöslichen Stickstoffs angegriffen, welcher Vorgang sich eventl. auch bei nachfolgender Salpeterdestillation abspielen konnte. Hierfür sprach ferner die Thatsache, dass etwas mehr Nitratstickstoff gefunden (42.5 mg) wurde, als wirklich zugesetzt (40.7 mg) war. Ein Ausweg, der auch sonst bereits gewählt worden ist, lag nahe. In einem wässrigen Auszug musste der gelöste organische Stickstoff mit Lauge unschädlich zu machen sein, und von der nachfolgenden Nitratbestimmung waren alsdann richtige Resultate zu erwarten. Der Versuch bestätigte Ein Stallmistextrakt, in Mengen angewandt, welche dies. wiederum 4 g getr. Stallmist entsprachen, lieferte nach der Beseitigung des organischen Stickstoffs bei der Reduktion mit Zink-Eisen keine Spur Stickstoff, und der Parallelproben zugesetzte Salpeter wurde fast genau quantitativ wiedergefunden

Hiermit schien die ganze Frage in einfachster Weise erledigt zu sein. Wir wünschten nur noch einige Kontrollbestimmungen auszuführen. Da aber die Herstellung des Stallmistextraktes, weil derselbe sehr schlecht filtriert, zeitraubend war, so glaubten wir schneller vorwärts zu kommen, wenn wir statt dessen Harn wählten. In diesem sind ja sicherlich gerade diejenigen organischen Stickstoffverbindungen vorhanden, welche auch in den wässrigen Stallmistauszug übergehen, und welche es vor der Nitratbestimmung unschädlich zu machen galt. Die Verwendung von Harn ist als ein glücklicher Zufall zu be-

<sup>1)</sup> Unter "Lauge" ist hier wie überall Natronlauge von 1,35 spec. Gewicht zu verstehen.

zeichnen, denn nun zeigte es sich, dass das geprüfte Verfahren mit Übelständen belastet ist, die uns bislang nur deshalb entgangen waren, weil wir relativ geringe Mengen löslicher organischer Stickstoffverbindungen in Arbeit genommen hatten, und in ähnlicher Richtung dürfte auch wohl die Ursache zu suchen sein, weshalb die gleich zu besprechende Fehlerquelle nicht bereits längst aufgedeckt worden ist. Bruchteile der organischen Harn-Stickstoffverbindungen setzen der Zerstörung durch Lauge einen sehr kräftigen Widerstand entgegen, und wenn man das Ziel bestimmt erreicht zu haben glaubt, so werden bei der Reduktion mit Zink-Eisen doch noch geringe Mengen derselben in Ammoniak übergeführt. Nimmt man zur Analyse, wie wir dies anfangs gethan, den Extrakt von nur 4 g getrocknetem Stallmist, oder nur wenige Kubikcentimeter Harn, so wird dieser Umstand die unvermeidliche Fehlergrenze selten übersteigen und deshalb unbeachtet bleiben. dagegen bei grösseren Mengen, wie folgendes Beispiel lehrt: Je 10 ccm Harn (69.4 mg Gesamt-N), von denen zwei Proben einen Zusatz von Salpeter erhalten hatten, wurden mit 80 ccm Lauge der Destillation unterworfen; letztere dauerte mehrere Stunden, bis schliesslich mit Lackmuspapier keine Ammoniakbildung mehr nachweisbar war; nach dem Erkalten fand dann Reduktion der Salpetersäure u. s. w. in bekannter Weise statt und wurde hierbei im Mittel gefunden:

Mit Salpeterzusatz 
$$(40.7 \text{ mg}) = 42.3 \text{ mg}$$
  
Ohne " = 1.4 "

Somit waren in beiden Fällen annähernd gleiche Mengen Ammoniak-Stickstoff aus organischen Stickstoffverbindungen nachträglich entwickelt worden.¹) Hier würde der begangene Fehler + 3.9 ⁰/₀ von der wirklich vorhandenen Salpetermenge betragen haben; aber die absolute Grösse desselben wird natürlich bei Anwesenheit geringerer Nitratmengen, um die es sich bei der Untersuchung von Stallmist und ähnlichen Substanzen doch immer nur handeln kann, mutatis mutandis gleich bleiben, so dass seine relative Höhe unter Umständen eine

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Ein geringer Teil hiervon ist allerdings auch auf die im Harn sich findenden Spuren von Salpetersäure zu rechnen, die indessen bei weitem nicht 1.4 mg N pro 10 ccm Harn ausmachen. Hierüber folgen später nähere Angaben.

sehr erhebliche werden muss. Längeres Kochen des Harns mit grösseren Mengen Lauge oder mit festem Ätznatron im Kjeldahl-Kölbchen blieb gleichfalls wirkungslos, nicht unerhebliche Mengen organischen Stickstoffs wurden stets erst bei der Reduktion mit Zink-Eisen in Ammoniak übergeführt, und später wird noch näher zu zeigen sein, wie ungemein schwierig es ist, diese Fehlerquelle sicher zu umgehen.

Noch schlechtere Resultate lieferte uns ein Versuch, die Reduktion der Salpetersäure in saurer Lösung mit nachfolgender Destillation unter Zusatz von Magnesia vorzunehmen; eine Bestimmung des fertiggebildeten Ammoniaks durch direkte Destillation mit Magnesia hätte hierbei selbstverständlich die nötige Korrektur ermöglichen müssen. Es zeigte sich jedoch sofort, dass dies Prinzip undurchführbar ist; entweder verläuft bei zu grosser Verdünnung die Reduktion der Salpetersäure mangelhaft, oder es tritt bei grösserer Konzentration Zersetzung der organischen Stickstoffverbindungen ein.

Auf Grund der gesammelten Erfahrungen glaubten wir diesen Weg gänzlich verlassen zu müssen und wandten uns deshalb zur Prüfung der Schlösing'schen Methode, welche besonders gute Aussichten zu bieten schien, da dieselbe von T. RÖHMANN, 3) sowie von Th. WEYL und Cand. med. CITBON 2) zur Bestimmung der Salpetersäure im Harne des Menschen und verschiedener Tiere benutzt und empfohlen worden ist. Ersterer schreibt z. B.: "Zur Bestimmung des Stickoxyds diente die Schulze'sche<sup>3</sup>) Methode. In einem 150—200 ccm fassenden Kölbchen wurde die zu untersuchende Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft, die darin enthaltene Salpetersäure durch Eisenchlorid und konzentrierte Salzsäure in Stickoxyd verwandelt, letzteres über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und aus dem Volumen desselben die entsprechende Menge von Milligrammen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> berechnet. Wie aus den angeführten Kontrollversuchen zu ersehen ist, giebt diese Methode bei der Bestimmung der Salpetersäure nicht nur im Wasser, sondern auch im Harn durchaus genaue Resultate. .... Um das Schäumen

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. physiolog. Chemie V (1881), S. 233.

<sup>2)</sup> Virichow's Archiv f. patholog. Anat. u. Physiol. 101 (1885), S. 175.

<sup>3)</sup> Richtiger dürfte es sein, dies Verfahren stets als Schlösing'sche Methode zu bezeichnen.

zu vermeiden .... wurde der Harn eingedampft, mit Alkohol extrahiert und im alkoholischen Rückstande die Menge der Salpetersäure bestimmt." Weyl und Citron haben dies Verfahren adoptiert, resp. durch Ersatz der Alkoholextraktion durch eine Fällung mit Bleiacetat vereinfacht und konstatieren ebenfalls, dass "die Methode von Schulze auch für den Menschenharn zuverlässige Resultate liefert."

Die Differenzen zwischen der zugesetzten und der wiedergefundenen Salpetersäure sind nun in der That, absolut ausgedrückt, ziemlich gering; sie bewegen sich bei Röhsemann zwischen — 0.1 und — 0.2 mg  $N_2O_5$ , bei Weyl und Citron zwischen — 0.45 und + 2.26 mg  $N_2O_5$ , und wenn man weiter berücksichtigt, dass die zuletzt genannten Autoren für die Salpetersäurebestimmung im Harne je 250—500 ccm des Versuchsmaterials benutzten, so gewinnt man eine Erklärung für die Ausserachtlassung dieser Fehlergrenzen. Anders liegt die Sache dagegen, wenn man die relative Grösse der Differenzen bei Weyl und Citron wie nachstehend berechnet:

Zugesetzt				gesetzt Wiedergefunden					Von 100 Teilen wiedergefunden
15	mg	N	, (	) <sub>5</sub>	16.1	mg	N <sub>2</sub>	0,	107.3
10	"	,,	, ,	,,	9.55	,,	,,	"	95.5
10	,,	,,	,	,,	12.26	"	11	"	122.6
10	,,	,,	, ,	,,	9.85	,,	"	,,	98.5
15	"	,,	, ,	,,	14 1	"	,,	,,	94.0
10	,,	٠,	, ,	,,	10.71			,,	107.1

Eine Methode, welche die gesuchte Substanz innerhalb der Grenzen von 94.0—122.6  $^{\rm o}/_{\rm o}$  erscheinen lässt, muss zu Bedenken Veranlassung geben. Hierzu kam für uns noch der Umstand, dass wir bei der Analyse einer Harn-Salpeter-Mischung auf diesem Wege absolut keine konstanten Resultate erzielen konnten, die gemessenen Stickoxydmengen schwankten vielmehr um mehrere Kubikcentimeter. Wir haben allerdings grössere Mengen Salpeter (ca. 62 mg  $N_2\,O_5$ ) bei jeder Bestimmung angewandt, und dass dies von Einfluss ist, wird sich gleich zeigen.

Hieraufhin legten wir uns die Frage vor, ob der Methode nicht etwa ein prinzipieller Fehler anhafte. Der Einfluss, welchen die Anwesenheit stickstoffhaltiger organischer Verbindungen in dieser oder jener Richtung ausüben könnte, ist bislang, soweit wir aus der Literatur zu ersehen vermochten, niemals näher ins Auge gefasst worden. Aus einer Arbeit von H. Wulfert 1) über die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen liess sich nur entnehmen, dass die Anwesenheit von Zucker keinen schädlichen Einfluss ausüben soll, eine Behauptung, die jedoch hier nicht speciell in Betracht kommt, und dass bei Pflanzenextrakten "ein Zusatz von Kalk nötig ist, um einen grossen Teil von organischen Verbindungen. die bei den ferneren Operationen störend wirken, zu entfernen." Welchen speciellen organischen Verbindungen diese störende Eigenschaft zuzuschreiben ist, und worauf dieselbe beruht, bleibt unerörtert. Willfarth 2) macht auf die sich in der Literatur gewöhnlich findende, aber unrichtige Angabe aufmerksam, dass die Schlösing'sche Methode auch bei Gegenwart von organischen Substanzen brauchbar sei, und betont besonders, dass die reduzierenden Körper, so die Zuckerarten, am schädlichsten zu sein schienen: aber die stickstoffhaltigen Verbindungen werden auch hier nicht besonders erwähnt.

Es liegen jedoch mehrfache Gründe vor, welche eine direkte oder indirekte Wechselzersetzung zwischen Nitraten und organischen Verbindungen bei der Schlösing'schen Methode von vornherein wahrscheinlich machen. Zunächst sei daran erinnert, dass mehrfach die Behauptung 3) aufgestellt worden ist, Nitrate würden bei Anwesenheit von organischen Stoffen und Säuren zu Nitriten reduziert; letztere müssten dann aber in gleich zu erwähnender Weise bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Harnstoff u. s. w. schädigend wirken. Ob obige Umsetzung thatsächlich stattfindet, kann man auf sich beruhen lassen, zumal PLUGGE 4) einen Gegenbeweis angetreten hat, denn die folgenden Momente verdienen entschieden grössere Beachtung. Nach den Untersuchungen von Pelouze<sup>5</sup>) findet unter der Einwirkung verschiedener Oxydationsstufen des Stickstoffs auf Ammoniakverbindungen eine Abspaltung von elementarem Stickstoff statt. Dies gewinnt z. B. praktische Bedeutung, wenn man die Mischung eines Ammoniumsalzes und Salpeters mit Schwefelsäure erhitzt; dann entweicht nicht allein sämtlicher Nitratstickstoff, sondern auch ein Teil des Ammoniakstickstoffs, indem die gebildete

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stat. XII (1869), S. 164.

<sup>2)</sup> Ztschrft. f. analyt. Chemie 27 (1888), S. 432.

<sup>\*)</sup> cfr. u. a. Kämmerer, Ztschrft. f. analyt. Chemie 12 (1873), S. 377.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) Ztschrft. f. analyt. Chemie 14 (1875), S. 134. <sup>5</sup>) Comptes rendus 12 (1841), S. 599.

Untersalpetersäure auf Ammoniak oxydierend einwirkt nach der Gleichung

 $4NH_8 + 3NO_9 = 7N + 6H_90.$ 

Leider verläuft aber diese Umsetzung, wovon sich auch andere wohl schon überzeugt haben werden, nicht quantitativ, sonst würde sich darauf eine einfache Nitratbestimmungsmethode aufbauen lassen. Bei der Untersuchung von Düngemitteln kann dieser Prozess, beiläufig bemerkt, sonderbare Resultate zu Tage fördern, wofür folgendes Beispiel spricht. In einem uns ausdrücklich als Ammoniaksuperphosphat bezeichneten Präparat ergab die Ammoniakstickstoffbestimmung ein erheblich höheres Resultat, als die Gesamtstickstoffbestimmung; zur Anwendung von Phenolschwefelsäure hatten wir zunächst keine Veranlassung gehabt. Im ersten Augenblick standen wir vor einem Rätsel, welches sich aber bald löste, als wir fanden, dass Salpeter vorhanden war, welcher bei der Gesamtstickstoffbestimmung in erwähnter Weise umsetzend gewirkt hatte.

Wir haben uns nun selbst durch den Versuch überzeugt, dass auch Stickoxyd in gleicher Richtung aus Ammoniakverbindungen elementaren Stickstoff abspalten kann. Zu diesem Zwecke wurden zwei Glaskolben, von denen der eine Kupferspäne und Wasser enthielt und ein Trichterrohr trug, der andere mit einer Lösung von Ammoniumsulfat beschickt und mit einem Gasentbindungsrohr versehen war, durch ein in die Ammoniaksalzlösung tauchendes Rohr miteinander verbunden. beide Kolben durch anhaltendes Kochen vollständig luftfrei gemacht worden waren, wurde eine Entwickelung von Stickoxyd durch Eintropfen von verdünnter Salpetersäure mit Hilfe des Trichterrohrs eingeleitet. Das aus dem zweiten Kolben entweichende Gasgemisch wurde über einer Lösung von Eisenchlorid, welche natürlich das überschüssige Stickoxyd vollständig absorbierte, aufgefangen; dasselbe hinterliess grosse Mengen elementaren Stickstoffs zum Beweis für die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung.

Die im Harne resp. Stallmist enthaltenen organischen Stickstoffverbindungen gehen nun aber bekanntlich beim Kochen mit konzentrierten Säuren mehr oder weniger leicht in Ammoniakverbindungen über, und somit muss auch bei Anwendung der Schlösing'schen Methode zu Harnuntersuchungen u. s. w. obige Umsetzung in Wirksamkeit treten, vorausgesetzt, dass der eigent-

lichen Nitratbestimmung nicht eine vollständige Zersetzung der organischen Stickstoffverbindungen vorangegangen ist. Warington¹) fand zwar, dass Ammonsalze keinen merklichen Einfluss ausüben, da sich aber nach Schlösing leicht etwas zu hohe Werte ergeben, und da die hier berührte Fehlerquelle, wie gleich gezeigt werden wird, umgekehrt wirken muss, so kann hierdurch zufällig ein Ausgleich bedingt gewesen sein.

Man braucht aber nicht einmal an die Entstehung von Ammoniaksalzen zu denken. Emmerling<sup>2</sup>) hat nachgewiesen, dass Harnstoff durch salpetrige Säure zersetzt wird nach der

Gleichung

 $CO(NH_2)_2 + 2NO_2H = CO_2 + 4N + 3H_2O$ 

ganz ähnlich wie die primären Amide unter der gleichen Behandlung in die zugehörige Säure, Stickstoff und Wasser zerfallen. Es lag daher nahe, dem Stickoxyd auch hier dieselbe Wirkung zuzuschreiben, wie sich eine solche bei den Ammoniakverbindungen ergeben hatte. Ein diesbezüglicher, in entsprechender Weise abgeänderter Versuch lieferte die erwünschte Bestätigung. Stickoxyd vermag auch aus Harnstoff elementaren Stickstoff abzuspalten, indem es selbst hierzu reduziert wird.

Schliesslich haben wir uns zu allem Überfluss auch noch davon überzeugt, dass bei der Schlösing'schen Methode eine reine Salpeterlösung selbstverständlich durch Eisenchlorid völlig absorbierbares Stickoxydgas liefert, dass dagegen nach dem Zusatz von Harn erhebliche Mengen elementaren Stickstoffs entweichen.

Diese Fehlerquelle muss, wie bereits angedeutet, auf das Ergebnis einen vermindernden Einfluss ausüben, denn die Umsetzung erfolgt offenbar nach folgenden Gleichungen:

$$2 NH_3 + 3N0 = 5N + 3H_20$$
  
 $CO(NH_2)_3 + 3N0 = 5N + 2H_20 + CO_2$ 

Für je 3 Moleküle Stickoxyd, welche aus der vorhandenen Salpetersäure entstehen müssten, spalten sich somit 5 Atome Stickstoff ab. Das Volumen beider verhält sich daher wie 3:2.5, man findet an Stelle von 100 Teilen Stickoxyd 83.3 Teile Stickstoff.

Dem entsprechend erhielten wir auch stets bei Ausführung der Schlösing'schen Methode in gewöhnlicher Weise aus einer

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chemie 23 (1884) S. 546.

<sup>2)</sup> MEYER & JACOBSON, Lehrbuch d. org. Chemie.

bestimmten Menge einer reinen Salpeterlösung ein grösseres Gasvolumen, als wenn wir der gleichen Nitratmenge vorher 0.2 g Harnstoff zugesetzt hatten. Unter der bisherigen Annahme, dass in beiden Fällen reines Stickoxyd gebildet sei, fanden wir nämlich:

10 ccm Salpeterlösung — 15.9, 15.8, 15.9, im Mittel 15.87 mg N, 10 ccm Salpeterlösung — 10 ccm Harnstofflösung — 15.3, 14.5, 15.1, im Mittel 14.97 mg N.

Hieraus geht aber weiter hervor, dass die gerügte Fehlerquelle in praktischer Hinsicht einen geringeren Einfluss ausübt, als es nach den grundlegenden Versuchen den Anschein gewinnen könnte. Hätte sämtliches gebildetes Stickoxyd oxydierend auf den Harnstoff resp. das daraus entstehende Ammoniumchlorid eingewirkt, so hätten wir bei den Harnstoffversuchen nur  $\left(\frac{15.87\times83.3}{100}\right)$  13.22 mg N finden dürfen, während sich im Mittel 14.97 mg ergaben. Ein Teil des Stickoxyds entweicht vielmehr offenbar als solches, und je nach der rascheren oder langsameren Entwickelung desselben gestaltet sich der Fehler etwas grösser oder kleiner. Dies bildet auch eine ungezwungene Erklärung für die ziemlich erheblichen Abweichungen der Ergebnisse bei den Salpeter-Harnstoff-Versuchen.

Ausserdem bleibt zu berücksichtigen, dass bei der Untersuchung von Harnen, Stallmistextrakten u. s. w. meist nur minimale Mengen von Salpetersäure zugegen sind, und dass ferner die stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen in der Regel durch vorhergegangenes Kochen mit Alkalien mehr oder weniger zerstört sein dürften. Dies ist auch sicherlich der Grund, weshalb man nicht schon früher auf die geschilderten Verhältnisse aufmerksam geworden ist.

Der Schlösing'schen Methode wird aber immerhin bei Anwesenheit organischer Stickstoffverbindungen, wie solche im Harn und in ähnlichen Substanzen vorkommen, ein prinzipieller Fehler anhaften. Wir vermögen dieselbe daher nicht zur weiteren Benutzung bei derartigen Untersuchungen zu empfehlen, wozu noch kommt, dass ihre Ausführung bekanntlich mancherlei Schwierigkeiten bietet.

Die bisherigen Versuche lehren, dass die Gegenwart organischer Stickstoffverbindungen sowohl bei der Reduktion der Nitrate mit Zink-Eisen, als auch bei der Schlösing'schen

Methode störend wirken, und dass deren Beseitigung durch Kochen mit Alkalien in gewöhnlicher Weise nur unzureichend gelingt. Es musste deshalb auf ein Mittel gesonnen werden. welches eine vollständige Zerstörung fraglicher Substanzen Da der Harnstoff unter letzteren eine hervorragende Rolle spielt, und da dieser bekanntlich nach Knop-Hüfner durch Natriumhypobromid zerlegt wird, so schien die Anwendung dieses Oxydationsmittels Aussicht auf Erfolg zu versprechen. Selbstverständlich muss stets mit einem Überschuss von Bromlange 1) gearbeitet werden, und dieser kann bei der nachfolgenden Reducktion der Salpetersäure mit Zink-Eisen auf das gebildete Ammoniak ebenfalls reduzierend einwirken; in der That liess sich beim Zusatz von Bromlauge zur alkalischen Salpeter-Zink-Eisen-Mischung keine Spur Ammoniak abdestillieren, der Nitratstickstoff wurde vollständig in elementarer Form ausgetrieben. Einige Versuche, das überschüssige Brom durch Zusatz von Alkohol unschädlich zu machen, misslangen, da hierbei Bromoform und ameisensaures Natron entstehen und letzteres auf den Salpeter reduzierend wirkt und hierdurch Verluste bedingt. Ähnlich erging es uns bei Anwendung von Aldehyd; das Brom wurde sofort in unwirksamer Form gebunden, was dem Auge durch Eintritt einer Farbenänderung sichtbar wurde, aber so rasch dann auch mit der Reduktion der Salpetersäure, mit Zink-Eisen begonnen wurde, immer waren ziemlich beträchtliche Mengen von Nitratstickstoff verloren gegangen.

Wir sind dann dazu geschritten, das Brom durch Kochen mit verdünnter Säure auszutreiben. Das Erhitzen einer salpeterhaltigen Flüssigkeit mit Bromlauge - etwa zur Verstärkung der Wirkung - ist zu vermeiden, solange dieselbe alkalisch reagiert, nach dem Ansäuren werden dadurch aber keine Verluste an Nitratstickstoff hervorgerufen. Man arbeitet am besten mit einem geringen Überschuss von Schwefelsäure, der sich am einfachsten dadurch herstellen lässt, dass man die zur Bereitung der Bromlauge dienende Natronlauge mit einer verdünnten (1:2) Schwefelsäure titriert. Dann weiss man sicher, welche Mengen von Säure zum Austreiben des Broms nötig sind. Letzteres geht, nebenbei bemerkt, selbst in Destillationskolben (Porzellanschalen würden durch Spritzen Verluste verursachen) verhältnis-

<sup>1)</sup> Wir haben die von Knop-Huffer vorgeschriebene Bromlauge (100 g  $NaOH + 250 g H_2O + 25 ccm Br)$  angewandt.

mässig schnell von statten. Für die nachfolgende Reduktion der Salpetersäure haben wir das Verfahren von Ulsch am zweckentsprechendsten befunden. Hierzu ist es aber nötig, dass die Flüssigkeit vorher auf ein kleines Volumen eingekocht wird, was natürlich verlustfrei nur durchführbar ist, nachdem vorher die zugesetzte Säure wieder abgestumpft ist. Das eingeschlagene Verfahren ist somit ziemlich umständlich. staltete sich bei den von uns vorgenommenen Prüfungen schliesslich wie folgt: Je 10 ccm Harn wurden mit 25 ccm Bromlauge einige Stunden stehen gelassen; darauf erfolgte Zusatz der nötigen Schwefelsäuremenge in geringem Überschuss und Fortkochen des Broms; die neutralisierte Flüssigkeit wurde auf ca. 25 ccm eingedampft, mit 10 ccm Schwefelsäure und 5 g Eisenpulver (Ulsch) in der Wärme reduziert und das gebildete Ammoniak mit Natronlauge abdestilliert. Auf diesem Wege fanden wir z. B.

10 ccm Harn ohne Zusatz = 0.58 mg N,

10 ,, , +40.60 mg Nitratstickstoff = 41.03 mg N, demnach vom zugesetzten Nitratstickstoff wiedergefunden = 40.45 mg = 99.6%.

Da der untersuchte Harn mit Diphenylamin eine deutliche Reaktion auf Salpetersäure zeigte, so glaubten wir, die in 10 ccm Harn (ohne Zusatz) gefundene Stickstoffmenge (0.58 mg) hierauf in Anrechnung bringen und somit die Methode als brauchbar ansprechen zu dürfen. Es war daher eine arge Enttäuschung, als wir bei Anwendung grösserer Harnmengen uns abermals vom Gegenteil überzeugen mussten. Die durch Bromlauge bewirkte Zersetzung war niemals eine vollständige: gleichgiltig ob auf 100 resp. 50 ccm Harn die gleiche, doppelte oder dreifache Menge Bromlauge in Anwendung kam, immer entwickelten sich nach dem Verjagen der Broms bei der Übersättigung mit Natronlauge noch erhebliche Mengen Ammoniak, und wenn diese durch Kochen, was oft mehrere Stunden fortgesetzt werden musste, ausgetrieben waren, so ergab die Reduktion mit Zink-Eisen in 100 ccm Harn bis 5.1 mg N, entsprechend 19.8 mg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Das Vorhandensein derartiger Mengen Salpetersäure im Harn war aber undenkbar, denn bislang sind im höchsten Falle unter normalen Verhältnissen 6.52 mg<sup>1</sup>) gefunden worden, und wenn auch dieses Resultat nach unseren bisherigen Darlegungen etwas zu niedrig sein dürfte, so konnten wir doch nicht zweifel-

<sup>1)</sup> WEYL und CITRON, l. c. S. 187.

haft sein, dass eine Steigerung auf den angegebenen Wert völlig ausgeschlossen ist. Hierzu kam ferner, dass Parallelversuche durchaus nicht immer eine genügende Übereinstimmung erkennen Ein Versuch, die Hauptmenge der organischen Stickstoffverbindungen durch anhaltendes Kochen mit Lauge zu zerstören und dann vollständige Zersetzung derselben durch Hinzufügen von Brom zur erkalteten und gekühlten Flüssigkeit zu bewirken, misslang, schon aus dem Grunde, weil die Bildung des Natriumhypobromids sich unter Wärmeentwickelung vollzieht. und hierdurch wieder Verluste an Nitratstickstoff bedingt waren. Die zahlreichen kleinen Modifikationen, die sonst noch in Anwendung gebracht wurden, um zum Ziele zu gelangen, sollen hier nicht einzeln aufgeführt werden. Nur eines Versuches sei noch kurz gedacht. Es hatte den Anschein gewonnen, als ob im Harn geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz vorhanden seien, welche der Einwirkung der Bromlauge energisch widersteht, und welche durch Reduktion in Ammoniak über-Der Gedanke, dass es sich hier vielleicht um geführt wird. die Harnsäure handeln könnte, lag nahe, da Knop1) nachgewiesen hat, dass dieser Körper unter dem Einfluss der Bromlauge sich nur teilweise zersetzt, und wir versuchten dieselbe daher als unlösliches Barytsalz abzuscheiden, aber auch hierdurch wurde die erwähnte Fehlerquelle nicht unterbunden.

Wir sind somit zu dem Ergebnis gekommen, dass es bei Anwesenheit grosser Mengen organischer Stickstoffverbindungen auch mit Hilfe von Bromlauge vorläufig nicht gelingt, einwandsfreie Salpetersäurebestimmungen auszuführen. Arbeitet man mit einem geringen Quantum Harn oder einer ähnlichen Flüssigkeit, wie wir dies anfangs thaten, so sinkt der Fehler auf eine absolut sehr geringe Grösse, aber man kann sich auch dann nicht frei von kleinen Ungenauigkeiten fühlen. Es haftet der Methode, wie gesagt, noch ein kleiner prinzipieller Fehler an. Wenn wir trotzdem von einer kurzen Mitteilung dieses Verfahrens keinen Abstand nehmen, so geschieht dies aus zwei Gründen: Erstens sollte gezeigt werden, wie ungemein schwierig es ist, die störenden Einflüsse der organischen Stickstoffverbindungen bei der Salpeterbestimmung vollständig zu eliminieren, so dass ein Aufkochen der Flüssigkeiten mit Alkalien oder Kalkmilch

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chemie IX (1870), S. 230.

gewiss nicht genügen kann, und zweitens scheint uns die Möglichkeit nicht ausgeschlossen zu sein, dass sich für die Brommethode doch noch eine zweckdienliche Modifikation finden lässt, die sie verwendungsfähig macht. Vorstehende Mitteilungen werden dann einige Anhaltspunkte zu bieten vermögen.

Eine Zerstörung der organischen Substanzen durch andere Oxydationsmittel, etwa durch Kaliumhypermanganat oder Chromsäure, schien uns keine Aussicht auf Erfolg zu bieten. Denn die sich hierbei bildenden Reduktionsprodukte müssen verlustbringend auf Salpetersäure einwirken. Wulfert<sup>1</sup>) giebt zwar an, dass bei Melassen die Zerstörung der organischen Substanz bei Anwendung hinreichend überschüssiger Menge des übermangansauren Kali und durch zwanzig Minuten langes Kochen des Gemisches, sowie die Beseitigung der unzersetzt gebliebenen Übermagansäure durch Weingeist oder Ameisensäure glatt gelungen sei, aber auf Grund der oben (S. 11) mitgeteilten Erfahrungen glaubten wir jeden diesbezüglichen Versuch unterlassen zu können.

Wir sind vielmehr dazu übergegangen, die zu untersuchenden Flüssigkeiten nach Zusatz von festem Ätznatron längere Zeit unter Druck auf höhere Temparaturen zu erhitzen. und haben hierdurch schliesslich das erstrebte Ziel erreicht. Ganz ohne besondere Schwierigkeiten sollte aber auch dieser Versuch nicht gelingen. Das Ätznatron wirkt nämlich auf die Wandungen der Lintneb'schen Druckfläschchen, deren Benutzung wir zu vorliegendem Zweck vorschlagen, namentlich bei wiederholtem Gebrauch derselben zersetzend ein. Es bildet sich ein gelatinöser Belag, welcher Kieselsäure, Kalk, Spuren von Phosphorsäure u. s. w. enthält, und welcher die unangenehme Eigenschaft besitzt, dass er beim späteren Kochen der Flüssigkeiten letzteres absolut unmöglich macht; die bekannten, hiergegen benutzten Hilfsmittel, Hinzufügen einiger Bimssteinstückchen oder dergleichen, versagen völlig ihren Dienst. Dieser Niederschlag darf aber auch nicht abfiltriert und dann vernachlässigt werden, denn er hält geringe Mengen Salpetersäure, die sich auch mit heissem Wasser nicht völlig auswaschen lassen, ungemein fest. Es dürfte hier ein Hydrogel der Kieselsäure vorliegen, dessen Absorptionsvermögen mit Bezug auf die

<sup>1)</sup> l. c. S. 180.

Ackererde van Brancelen bekanntlich näher studiert hat. Ferner tritt bei der Destillation der alkalischen Flüssigkeit mit Zink-Eisen ein heftiges Schäumen ein, das durch Zusatz von Paraffin und Alkohol bisweilen nicht genügend eingedämmt werden kann, so dass alsdann nichts anderes übrig bleibt, als das verunreinigte Destillat einer zweiten Destillation zu unterwerfen.

Die Ausführung der Methode gestaltet sich hiernach unter Umgehung der oben angedeuteten Schwierigkeiten wie folgt. Von der zu untersuchenden Flüssigkeit werden 50 ccm.1) bei Kontrollversuchen unter Zusatz einer abgemessenen Salpeterlösung, in ein Lintner'sches Druckfläschchen eingefüllt und darin nach dem Hinzufügen von ca. 10 g Natriumhydroxyd ca. 8 Stunden auf 120-130° erhitzt, wozu ein gewöhnlicher kleiner Trockenschrank benutzt werden kann. Nach dem Erkalten wird der Flascheninhalt in einen Destillationskolben gegossen und der fest an der Flaschenwandung haftende Belag auf ein Filter gespült, welches selbstverständlich auf den Destillationskolben gesetzt wird. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und zurückgestellt. Inzwischen wird die Flüssigkeit, nachdem der Gehalt derselben an Natriumhydroxyd durch Hinzufügen von Lauge auf die bei der Salpeterbestimmung übliche Höhe gebracht worden ist, solange gekocht, bis keine Spur von Ammoniak mehr entweicht. Man überzeugt sich hiervon am sichersten durch zeitweises Aufsetzen eines Kugelrohres, wie es bei der Stickstoffbestimmung gebraucht wird; die ersten aus dem schräggebogenen, etwas verlängerten Rohr abfliessenden Wassertropfen dürfen keine alkalische Reaktion erkennen lassen; eine Prüfung der heissen Dämpfe ist viel weniger empfindlich. Wurde die Flüssigkeit alsdann zur Kontrolle in üblicher Weise längere Zeit weiter destilliert, so liess sich in dem in titrierter Schwefelsäure aufgefangenen Destillat keine Spur von Ammoniak nachweisen, ein sicheres Zeichen, dass die Zersetzung vollständig beendigt war. Hierauf wird der getrocknete Niederschlag dem Kolbeninhalt wieder zugesetzt, das Filter mit etwas Essigsäure und Wasser zur Gewinnung etwaiger noch am Papier haftender Spuren von Nitraten ausgewaschen, und nunmehr die Reduktion Zink-Eisen in üblicher Weise bewirkt. Die Destillation er-

<sup>1)</sup> Wir haben bislang stets mit 50 ccm Flüssigkeit gearbeitet, weil dies zur Kontrolle der Methode genügt. Aber es lassen sich ganz gewiss auch grössere Mengen in Arbeit nehmen.

fordert wegen des erwähnten Schäumens grosse Vorsicht und muss event. wiederholt werden. Es wird auffallen, wie lange das Kochen mit Lauge fortgesetzt werden muss. Das Erhitzen unter Druck scheint teilweise nur eine Lockerung der Stickstoffverbindungen zu bewirken, und letztere zerfallen dann erst vollständig bei der erwähnten Behandlung. Eine Erklärung für diese Erscheinung vermögen wir nicht zu geben.

Die mit dieser Methode erzielten Resultate sind sehr be-

friedigend. Wir fanden bei verschiedenen Harnen:

Angewandte Harnmenge	Zugesetzt Nitrat- stickstoff	Gefunden Nitrat- stickstoff	In 100 ccm Harn N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vom zug Nitratst wiederg	
ccm	mg	mg	mg	mg	°/o
50	_	0 09	0.69		_
50	40.02	40.62		40.53	101.2
50	Since .	0.49	3.77		
<b>5</b> 0	40.02	40.40		39.91	99.7
50		0.24	1.82	_	
50	40.02	40.65		40.41	101.0
50	•	0.87	6 71	_	_
50	40.02	40.90	_	40.03	100.0

Der gefundene geringe Gehalt an Nitratstickstoff in den benutzten Harnen bürgt ebenfalls für die Zuverlässigkeit der Methode. Ein Verlust kann nicht eingetreten sein, denn sonst hätte sich dieser auch auf die zugesetzten Salpetermengen erstrecken müssen. Die bislang nach der Schlösing'schen Methode ermittelten diesbezüglichen Werte liegen im allgemeinen noch etwas höher sie bewegen sich bei Weyl & Citron (l. c.) zwischen 1.50 und 6.52, im Mittel 4.23 mg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro 100 ccm Harn, trotzdem dies Verfahren, wie gezeigt, mit einem geringen negativen Fehler behaftet ist. Übrigens bezwecken unsere Versuche selbstverständlich keine Bestimmung des Nitratstickstoffs im Harn; dazu sind die angewandten Mengen zu gering; ein Titrationsfehler von 0.1 ccm Barytwasser könnte hier ausschlaggebend wirken; sie mussten nur ausgeführt werden, um eine Korrektur für den zugesetzten Salpeter anbringen zu können. Schliesslich sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die zu verwendenden Reagentien stets geringe Mengen Salpetersäure enthalten; ganz besonders gilt dies vom Natriumhydroxyd, von welchem wir bislang trotz vielfacher Bemühungen kein absolut reines Präparat erlangen konnten: selbst das von der Firma Merck in Darmstadt unter der Bezeichnung "pro analysi Nfrei" gelieferte Natron giebt deutliche Salpetersäurereaktion. Auch Bimsstein

ist nicht ganz frei davon, aber hier handelt es sich um minimale Spuren, die kaum ins Gewicht fallen dürften. Diesen Übelstand kann man selbstverständlich nur dadurch umgehen, dass man stets mit den gleichen Mengen Natronlauge arbeitet und hierfür eine entsprechende Korrektur anbringt.

Die von uns geprüfte und in Vorschlag gebrachte Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs neben grösseren Mengen organischen Stickstoffs kann sich gewiss nicht rühmen besonders einfach zu sein, und ihre Einführung wird daher voraussichtlich in vielen Fällen auf Widerstand stossen. Wir geben auch gern zu, dass unter gewissen Umständen das Kochen der zu untersuchenden Flüssigkeiten mit Alkalien genügen wird, um brauchbare Resultate zu gewinnen; handelt es sich z. B. lediglich um vergleichende Untersuchungen mehr qualitativer Art über die Zersetzung des Salpeters durch bestimmte Einflüsse, so wird es ziemlich gleichgiltig sein, ob geringe Mengen organischen Stickstoffs als Nitratstickstoff bestimmt werden; der hierdurch bedingte kleine Fehler wird sich bei gleicher Arbeitsweise ziemlich gleich bleiben und an und für sich wenig ins Gewicht fallen. Stellt man sich aber die Aufgabe, die Salpetersäure mit absoluter Sicherheit und Schärfe bei Anwesenheit grösserer Mengen organischen Stickstoffs zu bestimmen, so wird man vorläufig gezwungen sein, den von uns in Vorschlag gebrachten umständlichen Weg zu betreten. Vielleicht gelingt es anderen, eine schneller zum Ziele führende Methode zu ermitteln, was auch wir freudig begrüssen würden.

Vorstehenden Mitteilungen wollen wir noch einige weitere Bemerkungen über die Stickstoffbestimmung im Stallmist und in ähnlichen Substanzen anfügen.

Gelegentlich der bereits oben erwähnten Besprechungen der an den Stallmistkonservierungsversuchen beteiligten Stationsleiter wurde von einer Seite die Behauptung aufgestellt, dass beim Trocknen des Stallmistes und ähnlicher Substanzen unter Zusatz einer organischen Säure Stickstoffverluste, etwa in Form organischer Ammonsalze, zu beobachten seien, und es wurde deshalb vorgeschlagen, diese Stickstoffbestimmungen nur noch in der ungetrockneten Substanz nach einem hier nicht näher zu besprechenden Verfahren auszuführen. unserer Versuche haben wir ebenfalls an die Möglichkeit ge-

dacht, dass die in fraglichen Körpern eventl. vorhandenen Nitrate durch die zum Binden des Ammoniaks zugesetzten Mineralsäuren zerlegt werden könnten, und haben deshalb lange Zeit diese vermeintliche Fehlerquelle auf folgende Weise zu umgehen versucht. Der Ammoniakstickstoff oder, wie man vielleicht richtiger sagt, der mit Magnesia abdestillierbare Stickstoff wurde sowohl in der ungetrockneten, als auch in der ohne Säurezusatz getrockneten Masse bestimmt, und die hierbei gefundene Differenz wurde sodann als beim Trocknen entwichener Ammoniakstickstoff in Ansatz gebracht. Einerseits ist dies Verfahren jedoch umständlich und andererseits pflegt das Gesammtresultat, wenn es sich aus mehreren einzelnen Faktoren zusammensetzt, nicht an Genauigkeit zu gewinnen. Wir wünschten deshalb zum alten Verfahren des Trocknens zurückzukehren und haben zu diesem Zweck einige Vorversuche angestellt, welche auch den oben berührten Einwand zu widerlegen geeignet sind.

Es schien uns zweckmässig zu sein, eine feste organische Säure als Ammoniakbindemittel zu verwenden, denn erstens wurde hierdurch die Gefahr einer Nitratzersetzung unwahrscheinlicher und zweitens kann man bei Benutzung einer festen, nichtflüchtigen Säure die hierdurch bewirkte Trockensubstanzzunahme mit Sicherheit in Rechnung stellen. Da uns zufällig grössere Mengen Weinsäure zur Verfügung standen, so wählten wir diese.

Es wurde nunmehr zunächst festgestellt, dass eine mit Weinsäure übersättigte Lösung von Ammoniumkarbonat ohne die geringsten Stickstoffverluste eingedampft und 24 Stunden bei 70—80° getrocknet werden kann. Beim Stallmist konnte aber möglicherweise die selbstverständlich in Form einer Lösung zugesetzte Säure nicht vollständig zur Wirkung kommen, und weiter sollte ja auch der Einfluss der Säure auf die Nitrate geprüft werden.

Wir haben uns deshalb durch Übergiessen von Torfstreu mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat und eventl. Salpeter eine Mischung von bekannter Zusammensetzung hergestellt, und diese nach dem Hinzufügen der nötigen Weinsäure scharf getrocknet und alsdann auf ihren Gehalt an Gesamt- resp. Ammoniak-Stickstoff¹) untersucht. Die gewonnenen Resultate finden sich in folgender Übersicht verzeichnet:

<sup>1)</sup> Die Nitratbestimmungen sind unausgeführt geblieben, weil wir über die oben beschriebene Methode noch nicht verfügten.

Ange	wandt. Form		off in	Nach dem Trocknen gefunden Von 100 des						
<b>Toristrea</b>	Ammon- karbonat	Balpeter	Summa	Gewicht d. getroek- noten Easte	Ammoniak- Stickstoff		Gesamt- Stickstoff		angewandten	
g	g	g	g	g	º/o	g	9/0	g	wiodergefunden	
0.4015 0.4015 0.4015 0.4195	0.5245 0.5245 0.5245 0.5245	 0. <b>243</b> 8	0.9260 0.9260 1.1698 1.1878	58.00 59.90	0.888 0.892 0.882 0.884	0.5173 0.5174 0.5283 0.5304	1.573 1.607 1.943 1.959	0.9163 0.9321 1.1639 1.1754	98.6 98.6 100.7 101.1	98.9 100.7 99.5 99.0
								Mittel	99.7	99.5

Die zu Tage tretenden Differenzen dürften kaum in Betracht kommen, zumal beim Abwiegen und Abmessen der angewandten Substanzen die geringsten Fehler sich addieren können.

Man wird gut thun, die Weinsäure in einem nicht zu geringen Überschuss anzuwenden. Wir rechnen deshalb den schätzungsweise vorhandenen Gesamtstickstoff — bei Stallmist ist man hierüber ja immer annähernd orientiert - als Ammoniakstickstoff und bemessen hiernach den Säurezusatz, lassen ferner die angesäuerte Masse mindestens einige Stunden unter mehrfachem Durcharbeiten stehen, bevor dieselbe in den Trockenschrank kommt. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln kann man jedoch sicher sein, dass keine Verluste eintreten. -

Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs im Stallmist u.s. w. dürfte in der Regel durch Destillation mit Magnesia erfolgen, aber man wird sich hierbei niemals sicher fühlen, dass nicht eine Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen die Resultate in unzulässiger Weise erhöht. Als Hauptübelthäter wird der Harnstoff hierbei zu gelten haben, der bekanntlich besonders leicht zerfällt. Will man sich hiervon überzeugen und destilliert käuflichen Harnstoff mit Magnesia, so findet man thatsächlich nicht unbeträchtliche Ammoniakmengen. Das Entweichen von Ammoniak hört aber allmählich auf, und dies brachte uns auf den Gedanken, den käuflichen Harnstoff zuvor durch Fällen mit Salpetersäure zu reinigen und dann eine Destillation mit überschüssiger Magnesia vorzunehmen. Wie vermutet, trat nunmehr absolut keine Ammoniakentwickelung ein, letztere ist vielmehr bei ungereinigten Präparaten auf die Gegenwart von etwas

Ammoniumkarbonat, welches man auch mit Nessler'schem Reagens nachweisen kann, zurückzuführen.

Es soll hiermit aber nicht gesagt sein, dass nunmehr die Möglichkeit einer Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen im Stallmist gänzlich ausgeschlossen sei. Wir waren anfangs sehr geneigt, diese Schlussfolgerung zu ziehen, zumal man bei der Destillation von ganz frischem Harn mit Magnesia nur sehr geringe Mengen Ammoniakstickstoff zu finden pflegt, und das Vorhandensein solcher auch im unzersetzten Harn sicher bewiesen ist. Aber gerade in letzter Zeit haben sich die Fälle gemehrt, die uns wieder zweifelhaft machen, und werden wir deshalb einer Prüfung der Methoden zur Ammoniakstickstoffbestimmung näher treten. Die mitgeteilte Beobachtung kann daher nur als eine vorläufige Notiz gelten.

Schliesslich möchten wir auf ein höchst einfaches Verfahren hinweisen, welches dem sonst so sehr widerwärtigen Arbeiten mit Fäkalmassen alles Unangenehme nimmt. Man wiegt zu diesem Zweck eine bestimmte Menge fein gesiebten Torfmulls in eine grosse Schale, wobei man auf 100 Teile Fäkalien etwa 15-20 Teile Torfmull rechnet, stellt sodann das Bruttogewicht des mit Fäkalien gefüllten Gefässes fest und entleert dasselbe in die Torfmasse, worauf man die Tara ermittelt. Werden die Fäkalien mit dem Torf rasch durchgearbeitet, so wird man von unangenehmen Gerüchen kaum belästigt, und das Eintrocknen unter Zusatz von Säure erfolgt ebenfalls fast geruchlos. Ausserdem gewinnt man auf diese Weise eine gleichmässige, leicht zerkleinerbare Masse, von der man mit Sicherheit richtige Proben nehmen kann. Selbstverständlich muss der zugesetzte Torf analysiert und in Rechnung gestellt werden. Hält man aber eine grössere Menge geeigneten Torfmulls vorrätig, so ist bei jeder einzelnen Untersuchung nur eine Bestimmung der veränderlichen Trockensubstanz erforderlich. Die Berechnung des Gehalts der unvermischten Fäkalien an den einzelnen Bestandteilen ist allerdings etwas umständlich. aber dieser Nachteil wird durch die erwähnten Annehmlichkeiten reichlich aufgewogen. Im Laufe der letzten Jahre haben wir eine grössere Zahl derartiger Untersuchungen angestellt und uns von der Zweckmässigkeit des eingeschlagenen Weges hinreichend überzeugt.

Jena, Dezember 1894.

#### II. Über die Zusammensetzung verschiedener Sorten Beerenobst.

Von

#### ALBERT EINECKE.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Pfeiffer unterwarf ich in diesem Sommer die Früchte einer Anzahl bestimmt charakterisierter Stachel- und Johannisbeersorten einer chemischen Analyse. Herr Garteninspektor Maurer-Jena, welcher die erste Anregung zu der begonnenen Arbeit gegeben hat, stellte das nötige Material aus seinen reichen Beständen von Beerenobst freundlichst zur Verfügung. —

Es soll die Lösung der folgenden beiden Fragen versucht werden:

1. "Bestehen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Stachel- und Johannisbeersorten, oder nicht?"

2. "Wenn dies der Fall, ist dann der Unterschied als eine besondere Eigenschaft der Sorte zu bezeichnen, oder ist er vielleicht nur zufällig durch günstige Kultur- und Düngungsverhältnisse, die Jahreswitterung etc. hervorgerufen?" —

Beide Fragen lassen sich endgiltig nur durch die Verarbeitung von Ernten mehrerer Jahrgänge erledigen; in diesem Jahre suchte ich durch eine Vorarbeit zunächst ein sicheres analytisches Zahlenmateriel von unzweifelhaft rein gezüchteten Sorten zu gewinnen.

Diese Untersuchungen sind zur Zeit abgeschlossen und die Resultate in der beifolgenden Tabelle (Seite 22) zur Anschauung gebracht. Ich behalte mir vor, im nächsten Jahre eingehend des weiteren zu berichten. —

Jena, im Dezember 1894.

B. Johannisbeeren. Holländische Rote Holländische Weisse Rote Versailler Lees black Mischung b Bang up	A. Stachelbeeren. Jolly minner Samling v. Maurer Whitesmith Industry Jolly Angler Monnhain sudling	Bezeichnung der Sorte
79.59 79.19 85.38	86.82 87.93 79.79 84.07 86.93	100 g Beeren lieferten  Saft 1) Tres-
20.41 20.81 14.62	13.18 12.07 20.21 15.93 13.07 24.78	Beeren rten Tres- ter
1.0461 1.0481 1.0407 1.0661	1.0500 1.0553 1.0533 1.0508 1.0515 1.0533	Spec. Gewicht des Saftes
6.6453 7.7256 5.7521 9.4717	9.5698 10.8188 10.2753 9.7217 10.1488 9.2544	Zucker  Gesamt- Bes  zucker (als 1  Invert-Z.) zu
0.5691	1.2379 1.1138 2.7612 1.3358 1.3835 1.3836	ker Bere R
2.6990 2.1745 2.3810 3.7560	1.4170 1.4230 1.3615 1.2660 1.1240 1.7955	In 100 g Saft sind  chnet. Säure s Extra  ker s
8.3000 8.8900 7.4650 7.7500	9.7400 10.0150 10.0150 9.0250 9.2650 9.2250	sind er Extrakt
9.6875 8.9073 8.8438	5.1875 4.5312 4.7500 4.5938 4.0938 5.3750	Stickstoff- haltige Gesar dung 4) Ascl
0.5216 0.5650 0.5286	0.5146 0.5016 0.5140 0.5270 0.4420 0.2635	Ase nte
0.0272 unwigb. Spur. 0.0122	0.0154 0.0264 0.0108 0.0020 0.0020 0.0228 koine Fallung	säure in 100 g Asche

Aus dem Zuckergehalt der getrockneten Trester berechnet.

Aus der reduzierten Kupfermenge vor und nach der Inversion berechnet.

Saftmenge nicht aus. Als Apfelsäure berechnet. Aus dem Stickstoffgehalt × 6.25. Zur Untersuchung gelangte leider nur eine kleine Probe; zu den drei letzten Bestimmungen reichte die

## Untersuchungen

über die zur Klasse der stickstoffhaltigen organischen Basen gehörenden Bestandteile einiger landwirtschaftlich benutzten Samen, Ölkuchen und Wurzelknollen, sowie einiger Keimpflanzen.

### Ausgeführt

in Verbindung mit S. FRANKFURT, E. WINTERSTEIN und einigen anderen Mitarbeitern

von

#### E. SCHULZE.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

### Einleitung.

Bekanntlich ist die noch vor zwei Jahrzehnten allgemein ausgesprochene Ansicht, dass in den landwirtschaftlichen Produkten vegetabilischer Herkunft der Stickstoff fast ausschliesslich in Form von Proteïnstoffen enthalten sei, als eine nicht zutreffende erkannt worden; man weiss jetzt, dass neben letzteren häufig nichtproteïnartige Stickstoffverbindungen in jenen Produkten in beträchtlicher Menge sich vorfinden. Fragt man nach der Natur dieser Verbindungen, so lautet die Antwort, dass es vorzugsweise Amide (Asparagin, Glutamin und Amidosäuren) sind. Neben Proteïnstoffen und Amiden finden sich aber auch organische Stickstoffverbindungen basischer Natur in grosser Verbreitung, wenn auch meist nur in geringer Quantität, in den vegetabilischen Substanzen vor.

Wenn man Pflanzen oder einzelne Teile derselben mit Wasser extrahiert, die Extrakte so vollständig wie möglich von den Eiweissstoffen und Peptonen befreit und sodann mit Phosphorwolframsäure versetzt, so erhält man fast ausnahmslos Niederschläge, welche Stickstoffverbindungen einschliessen. Scheidet man die letzteren aus den Niederschlägen ab und unterwirft sie einer Untersuchung, so wird man fast stets finden, dass es Substanzen sind, welche zur Klasse der organischen Basen gehören. Neben denselben enthalten die Niederschläge freilich in vielen Fällen auch organische Stoffe anderer Art;

denn die organischen Basen sind bekanntlich nicht die einzigen durch Phosphorwolframsäure fällbaren Pflanzenbestandteile. Auch darf man wegen des meist sehr niedrigen Gehalts der Pflanzen an organischen Basen nicht eine zu geringe Materialmenge in Arbeit nehmen, wenn man zu einem sicheren Resultat gelangen will.

Die aus den Pflanzen darstellbaren stickstoffhaltigen organischen Basen lassen sich in mehrere Gruppen einteilen. Eine dieser Gruppen besteht aus Substanzen von komplizierter Zusammensetzung, welche meistens einen niedrigen Stickstoffgehalt haben und sich dadurch auszeichnen, dass sie auf den tierischen Organismus eigentümliche giftige oder heilkräftige Wirkungen ausüben; nach ihrer chemischen Konstitution, so weit dieselbe bekannt ist, sind sie als Derivate des Pyridins und des Chinolins zu betrachten. Es dürfte zweckmässig sein, den Namen "Alkaloide", welchen man hin und wieder für alle Pflanzenbasen gebraucht, für diese Stoffgruppe zu reservieren. 1) Die Alkaloide sind bekanntlich Bestandteile vieler Pflanzen, und man kennt eine sehr grosse Anzahl solcher Stoffe; doch sind, soweit unsere Kenntnisse reichen, von den landwirtschaftlichen Kulturgewächsen nur wenige alkaloidhaltig. Es ist ferner bemerkenswert, dass kein Glied dieser Stoffgruppe in den Pflanzen verbreitet ist; das Vorkommen der einzelnen Alkaloide beschränkt sich fast ausnahmslos auf einzelne Pflanzenspecies oder auf mehrere Arten einer und derselben Pflanzengattung. Dieser Erscheinung entspricht es, dass man die Alkaloide im allgemeinen als Nebenprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels, nicht aber als Substanzen betrachtet, welche an den in der Pflanze stattfindenden physiologischen Prozessen einen wichtigen Anteil nehmen.

Ganz verschieden von den Alkaloiden sind die sowohl im tierischen, wie im pflanzlichen Organismus vorkommenden stickstoffreichen basischen Stoffe, welche man häufig als Xanthinkörper oder Xanthinstoffe bezeichnet, während sie von A. Kossel, dessen Untersuchungen uns in mehrfacher Hinsicht Aufschlüsse über diese Stoffgruppe gebracht haben, meistens als Nuclein-Basen bezeichnet werden, entsprechend ihrer Ent-

<sup>1)</sup> Was auch in manchen Lehrbüchern der organischen Chemie, so z. B. in dem von A. Bernthsen verfassten, geschieht.

stehung bei der Zersetzung der Nukleine. Die wichtigsten Glieder dieser Gruppe sind das Xanthin, das Guanin, das Hypoxanthin (Sarkin) und das Adenin. An diese Stoffe schliessen sich das Theobromin, das Theophyllin und das Kaffein (Thein) an; denn von diesen drei Substanzen sind bekanntlich die beiden ersteren nichts anderes als Dimethylxanthin, während das Kaffein Trimethylxanthin ist. Dass die Nuklein-Basen in den Pflanzen in beträchtlicher Verbreitung sich finden, ist durch die von A. Kossel und von Anderen ausgeführten Untersuchungen bewiesen worden; diese Thatsache sowie die Wahrnehmung, dass die genannten Stoffe Spaltungsprodukte der Nukleine sind, berechtigen zu der Vermutung, dass wir es in ihnen mit Substanzen zu thun haben, welche für den Pflanzenorganismus von Wichtigkeit sind.

Eine andere Gruppe von Pflanzenbasen wird vom Cholin, dem Betain und verwandten Substanzen gebildet. Die zu dieser Gruppe zu rechnenden Basen zeigen freilich weder in der Konstitution, noch in den Eigenschaften eine so weit gehende Übereinstimmung, dass es nicht vielleicht erforderlich werden könnte, sie wieder in mehrere Unterabteilungen zu bringen; aber sie sind doch ganz verschieden von den Nuklein-Basen und unterscheiden sich auch ziemlich scharf von den eigentlichen Alkaloiden.

Die Untersuchungen, welche den Gegenstand der nachfolgenden Mitteilungen bilden, beziehen sich fast ausschliesslich auf organische Basen, welche zu dieser dritten Gruppe gehören.

Zur Kennzeichnung der Gesichtspunkte, von denen aus diese Untersuchungen unternommen wurden, bedarf es nur weniger Worte. Wiederholt schon ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass bei der Beurteilung der Futtermittel nicht nur der Gehalt derselben an den bei der Analyse gewöhnlich bestimmten Stoffgruppen (Eiweisssubstanzen, Fette, stickstofffreie Extraktstoffe etc.), sondern auch ihr Gehalt an gewissen Nebenbestandteilen, denen eine specifische Wirkung irgend welcher Art zukommen kann, zu berücksichtigen sei. 1) Unter diesen Nebenbestandteilen giebt es aber wenige, denen grössere Aufmerksamkeit zu schenken ist, als den stickstoffhaltigen

<sup>1)</sup> Man vgl. z. B. die Abhandlung E. Potts, "Über die Fütterung des Milchviehs", in der Österreichischen Molkereizeitung, Jahrgang 1894.

organischen Basen; denn man weiss ja, dass viele Stoffe dieser Art durch eigentümliche Wirkungen auf den tierischen Organismus ausgezeichnet sind. Um aber in der Lösung der hier zu stellenden Fragen weiter zu kommen, ist es vor allem erforderlich, unsere noch sehr lückenhaften Kenntnisse über die Natur der in den vegetabilischen Futtermitteln enthaltenen organischen Basen durch neue Untersuchungen zu vermehren.

Es darf aber wohl behauptet werden, dass Untersuchungen über diese Pflanzenbestandteile auch im Interesse der Pflanzenphysiologie liegen. Wenn man auch die eigentlichen Alkaloide als Nebenprodukte des Stoffwechsels und als Substanzen betrachtet, welche für die in den Pflanzen stattfindenden physiologischen Prozesse im allgemeinen keinen Wert mehr besitzen, so gilt doch das Gleiche gewiss nicht für alle stickstoffhaltigen organischen Basen. So darf man z. B., wie oben bereits erwähnt wurde, schon auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse den Nuklein-Basen eine gewisse Bedeutung für den Lebensprozess der Pflanzen zusprechen; es ist aber gar nicht unwahrscheinlich, dass auch das Cholin, das Betain und verwandte Basen im pflanzlichen Stoffwechsel gewisse Funktionen zu erfüllen haben. Um über diese Frage ins Klare zu kommen. ist es zunächst erforderlich, über das Vorkommen und die Verbreitung dieser Stoffe in den Pflanzen sich umfangreichere Kenntnisse zu verschaffen.

Da unsere Untersuchungen über stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile basischer Natur schon vor einer Reihe von Jahren begonnen worden sind, so brachte die Sachlage es mit sich. dass über einen Teil der dabei gewonnenen Resultate früher schon von uns Mitteilungen gemacht wurden. Doch sind diese Mitteilungen meistens sehr kurz gehalten und betreffen nur die wichtigsten Versuchsergebnisse, während wir in dieser Abhandlung nicht nur über die Resultate unserer Untersuchungen. sondern auch über die dabei in Anwendung gekommenen Methoden einen ausführlichen Bericht erstatten. Um hier einen vollständigen Überblick über unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet geben zu können, haben wir aber auch die Hauptresultate einiger früher schon in extenso publizierten Arbeiten in aller Kürze reproduziert; es sind dies die Arbeiten über die organischen Basen aus Wickensamen von E. Schulze, über das Arginin von E. Schulze und E. Steigeb, über das Vorkommen von

Guanidin und Cholin in Keimpflanzen von E. Schulze und über das Stachydrin von A. von Planta und E. Schulze. Dass wir diese Arbeiten im folgenden noch kurz berücksichtigen, ist auch deshalb angezeigt, weil wir zu den in den bezüglichen Abhandlungen gemachten Mitteilungen in einigen Punkten noch Ergänzungen zu geben haben.

Ueber den Anteil, den meine Mitarbeiter an diesen Untersuchungen haben, sei folgendes erwähnt: Dr. S. Frankfurt beteiligte sich an der Untersuchung der Erbsen, des Hanfs, der Weizen-Erdnuss- und Malzkeime, der Ölkuchen und Kartoffeln, Dr. E. Winterstein an der Untersuchung der Erbsen und Ölkuchen auf organische Basen. Bei den ersten Versuchen zur Darstellung von Basen aus Wickensamen, Malzkeimen und Olkuchen haben auch M. Maxwell, Dr. I. B. Lindsey und Dr. Gastpar Hülfe geleistet.

### Beschreibung der Methoden.

Es giebt bekanntlich eine Anzahl von Reagentien, vermittelst deren man die stickstoffhaltigen organischen Basen aus wässrigen oder alkoholischen Extrakten ausfällen kann die Abscheidung dieser Stickstoffverbindungen aus Pflanzen oder Pflanzenteilen bietet daher im allgemeinen keine Schwierigkeiten dar, wenn auch in manchen Fällen die Isolierung dieser Stoffe nicht nur durch die geringe Quantität, in der sie sich vorfinden, sondern auch dadurch erschwert wird, dass mehrere Basen nebeneinander vorhanden sind, deren Trennung Mühe verursacht. Wir haben bei unseren Untersuchungen vorzugsweise zwei Fällungsmittel für die Basen verwendet, nämlich die Phosphorwolframsäure und das Merkurichlorid (Sublimat). Durch das erstere Reagens kann man bekanntlich fast alle stickstoffhaltigen organischen Basen sogar aus stark verdünnten wässrigen Lösungen ausfällen, insbesondere dann, wenn man noch etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzt, während das Merkurichlorid hauptsächlich zur Ausfällung der Basen aus alkoholischen Extrakten sich eignet. 1) Wir haben bei Untersuchung eines Objekts entweder nur je eines dieser Fällungsmittel verwendet oder aber dieselben nacheinander zur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Von diesem letzteren Fällungsmittel hat bekanntlich BREGER in seinen Untersuchungen über die Ptomaine vielfach Anwendung gemacht.

Anwendung gebracht. Auch bei Behandlung der durch die genannten Fällungsmittel hervorgebrachten Niederschläge, sowie bei Darstellung der Extrakte, denen wir die Fällungsmittel zusetzten, verfuhren wir nicht immer in der gleichen Weise. Wir können demgemäss mehrere zur Darstellung der organischen Basen von uns verwendete "Methoden" unterscheiden, deren Einzelheiten aus der nachfolgenden Beschreibung zu ersehen sind.

Methode I. Das fein zerriebene lufttrockene Untersuchungsmaterial wurde mit Weingeist, und zwar in der Regel mit solchem von 90-92 Volumprozent, ausgekocht, das durch Filtration vom Ungelösten getrennte Extrakt zur Wiedergewinnung des Weingeistes der Destillation unterworfen. Den Destillationsrückstand behandelten wir mit Wasser und fügten der trüben Flüssigkeit Bleiessig zu, solange noch ein Niederschlag entstand; in einigen Fällen wurde vor dem Bleiessigzusatz etwas Gerbsäure zugefügt. Der Bleiessig-Niederschlag wurde durch Filtration beseitigt. das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, noch einmal filtriert und hierauf im schwach geheizten Wasserbade zum Sirup eingedunstet. Dem Sirup setzten wir das drei- bis vierfache Volumen Weingeist zu und erhitzten sodann zum Kochen. Bei dieser Operation ging der Sirup fast niemals vollständig in Lösung; wenn ein starker Rückstand blieb, so wurde derselbe noch einmal mit kochendem Weingeist behandelt. 1)

Die Extrakte liessen wir erkalten, wobei in der Regel noch Abscheidung von sirupöser Substanz erfolgte. Die durch Dekantieren oder durch Filtration vom Ausgeschiedenen getrennten klaren Extrakte wurden nun mit einer alkoholischen Merkurichlorid-Solution im Überschuss versetzt. Dieses Reagens brachte stets Fällungen hervor. Die zuerst entstehenden Fällungen waren in der Regel amorph und verwandelten sich beim Stehen zuweilen in eine sirupöse, am Boden des Gefässes unter der weingeistigen Flüssigkeit sich ansammelnde Masse; die später entstehenden Fällungen waren meistens krystallinisch und bildeten häufig Krystallkrusten, die sich an den Wandungen der Gefässe ansetzten. In manchen Fällen haben wir diese später entstandenen Ausscheidungen getrennt von den ersten verarbeitet, in anderen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die schliesslich noch übrig gebliebenen sirupösen Rückstände wurden in Wasser gelöst, die Lösungen nach der Methode II (Zusatz von Phosphorwolframsäure) auf Basen untersucht.

Fällen dagegen nicht (in der Regel ist es nicht von Einfluss auf das Endresultat, ob man in der einen oder anderen Weise Stets aber warteten wir einige Wochen oder sogar Monate, ehe wir diese Ausscheidungen behufs ihrer Verarbeitung von den Mutterlaugen trennten, da wir beobachteten, dass sie sich bei längerem Stehen oder auch beim Eindunsten der Lösungen noch vermehrten. Sie wurden hierauf durch Waschen mit Weingeist von der Mutterlauge befreit, zerrieben und mit kochendem Wasser behandelt, wobei ein bald grösserer, bald geringerer Rückstand blieb. Die von letzterem abfiltrierte wässrige Lösung lieferte häufig schon beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung; war dies nicht der Fall, so wurde sie im Wasserbade konzentriert, bis sie krystallisationsfähig war. Wie sich von selbst versteht, wurden die von den ersten Krystallisationen abgegossenen Mutterlaugen eingedunstet, um noch Krystalle aus denselben zu gewinnen. Stets wurden die Krystalle noch durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Zuletzt blieben sirupförmige Mutterlaugen übrig, deren Quantität jedoch meistens nur eine geringe war.

Die in solcher Weise erhaltenen Krystallisationen bestanden im wesentlichen aus den Quecksilberdoppelsalzen organischer Basen; doch waren ihnen hin und wieder anorganische Chlorverbindungen in geringer Quantität beigemengt. Zuweilen war ihnen etwas amorphe Substanz beigemengt, welche sich meistens durch Abschlemmen mittelst der Mutterlauge und nochmaliges Umkrystallisieren des Rückstands beseitigen liess. Stärker verunreinigt waren die Doppelsalze nur selten (vgl. S. 30).

Wenn die Krystalle durch ihr Aussehen zu erkennen gaben, dass sie nicht homogen waren, sondern aus verschiedenen Salzen bestanden, so haben wir das Gemenge häufig durch fraktionierte Krystallisation zu zerlegen gesucht. In vielen Fällen hat es keine Schwierigkeit, auf diesem Wege ein schwerer lösliches Salz von einem leichter löslichen zu trennen und jedes derselben rein oder fast rein darzustellen, wenn freilich auch diese Trennung stets mit Verlusten verbunden ist (es bleiben Zwischenprodukte übrig, welche noch aus Gemengen bestehen).

Die durch diese Operationen gereinigten Quecksilberdoppelsalze wurden nun fein zerrieben und dann mit Wasser übergossen, hierauf wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Salze völlig zersetzt waren. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte

Flüssigkeit, welche die Chlorhydrate der Basen enthielt, wurde nun in einer flachen Porzellanschale im Wasserbade langsam konzentriert, bis starke Salzsäuredämpfe zu entweichen begannen; dann wurde sie unter eine Glasglocke über Natronkalk oder Ätznatronstücke gestellt und hier solange belassen, bis die freie Salzsäure grösstenteils von dem Alkali absorbiert war. (Dampft man im Wasserbade direkt bis zur Trockne ein, so färben sich die Flüssigkeiten häufig gelb, während sie bei der angegebenen Behandlung meistens farblos oder fast farblos bleiben.) 1)

In vielen Fällen wurden in der beschriebenen Weise Gemenge der Chlorhydrate mehrerer Basen erhalten. Die Art und Weise, in welcher die Trennung und Reindarstellung derselben ausgeführt wurde, wird im folgenden bei den einzelnen Objekten beschrieben werden; doch sei schon hier erwähnt, dass durch Behandlung der Gemenge mit Alkohol in der Regel eine Trennung erzielt werden konnte. Kalter, absoluter Alkohol löste nämlich aus dem zuvor völlig ausgetrockneten Salzgemenge in der Regel ausschliesslich oder fast ausschliesslich das salzsaure Cholin auf, während salzsaures Betain und andere Salze zurückblieben. Den letzteren waren häufig geringe Mengen von Chlornatrium oder Chlorkalium beigemengt; durch Auflösen in kochendem 95 % igen Alkohol liessen sie sich von diesen Beimengungen ziemlich vollständig befreien.

Die im vorigen beschriebene Methode, welche als eine relativ einfache bezeichnet werden darf, gründet sich im wesentlichen auf die Thatsache, dass die Quecksilberdoppelsalze vieler organischer Basen in Wasser und in Weingeist schwer löslich sind und leicht krystallisieren. Bei vielen Objekten lieferte diese Methode gute Resultate. In einzelnen Fällen kam es jedoch vor, dass die in der beschriebenen Weise dargestellten Quecksilberdoppelsalze sehr stark verunreinigt waren und sich trotz der darauf verwendeten Mühe nicht in reinen Zustand überführen liessen. In solchen Fällen wurde die von uns beschriebene Methode III angewendet.

Wie oben schon erwähnt worden ist, blieben beim Umkrystallisieren der aus der alkoholischen Flüssigkeit auf Zusatz

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Es sei hier bemerkt, dass wir in den ersten Versuchen zur Darstellung der Basen die obige Art des Eindunstens nicht stets in Anwendung gebracht haben; bei den später ausgeführten Versuchen aber befolgten wir stets die obige Vorschrift.

von Merkurichlorid ausgefallenen Quecksilberdoppelsalze schliesslich sirupförmige Mutterlaugen übrig, deren Quantität meist nur eine sehr geringe, zuweilen aber eine etwas grössere war. Diese Mutterlaugen wurden mit Wasser verdünnt und sodann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrierten Flüssigkeiten lieferten beim Eindunsten in mehreren Fällen Chlorhydrate organischer Basen, so z. B. salzsaures Betain (in der Regel gemengt mit anorganischen Chlorverbindungen). Diese Thatsache lässt sich durch die Annahme erklären, dass manche organische Basen mit Merkurichlorid mehrere Doppelsalze von ungleicher Löslichkeit liefern, oder dass durch den Weingeist das Betain zum Teil als Chlorhydrat ausgefällt worden war.

Methode II. Das fein zerriebene lufttrockne Untersuchungsmaterial wurde in der Wärme 1) mit Wasser oder mit Weingeist von 90-92 Volumprozent extrahiert.<sup>2</sup>) Die weingeistigen Extrakte wurden zur Wiedergewinnung des Alkohols der Destillation unterworfen, die Destillationsrückstände sodann mit Wasser behandelt und die dabei erhaltenen trüben Flüssigkeiten ebenso behandelt, wie die wässrigen Extrakte. Wir versetzten dieselben mit Bleiessig, solange noch ein Niederschlag entstand, in einigen Fällen wurde vor dem Bleiessigzusatz etwas Gerbsäure zugegeben. Nachdem der Niederschlag durch Filtration beseitigt war, wurde das Filtrat mit Schwefelsäure vermischt. bis keine Fällung mehr entstand, dann noch einmal filtriert und nun mit einer wässrigen Lösung von krystallisierter Phosphorwolframsäure versetzt. Der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, dann mit samt dem Filter zwischen Fliesspapier möglichst stark abgepresst. Dann lösten wir den Niederschlag vom Filter ab, zerrieben ihn in

<sup>1)</sup> Wenn stärkemehlhaltige Materialien mit Wasser extrahiert wurden, so erwärmten wir nur so schwach, dass eine Verkleisterung des Stärkemehls nicht stattfinden konnte.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Die Verwendung des Weingeistes als Extraktionsmittel hat vor der Verwendung des Wassers insofern einen Vorzug, als die Extrakte besser filtrieren. Auch löst Wasser aus dem Untersuchungsmaterial in der Regel mehr anorganische Stoffe auf, als Weingeist. Da nun aber auch anorganische Basen, z. B. Kali, durch Phosphorwolframsäure gefällt werden, so braucht man für Extrakte, welche solche anorganische Stoffe enthalten, nicht nur mehr Phosphorwolframsäure, sondern man erhält auch unreinere Niederschläge.

einem Porzellanmörser und behandelten ihn hierauf unter häufigem Umrühren mit Kalkmilch in starkem Überschuss. Um die noch vorhandenen Schwefelsäurereste in eine ganz unlösliche Verbindung überzuführen, wurde vor dem Kalkmilch-Zusatz etwas Barytwasser zugegeben. Falls beim Vermischen des Niederschlags mit Kalkmilch Erwärmung eintrat, so wurde für Abkühlung des Gemisches Sorge getragen. Nach einigen Stunden wurden die bei der Reaktion entstandenen unlöslichen Kalkverbindungen auf ein Filter gebracht und auf demselben mit Wasser gut ausgewaschen. In das Filtrat, welches die freien Basen enthielt. leiteten wir Kohlensäure ein, um das überschüssige Kalkhydrat zu entfernen, wobei wir die Bildung von Calciumbikarbonat möglichst zu vermeiden suchten. Nach 24 stündigem Stehen der Flüssigkeit in einem offenen Gefäss beseitigten wir das ausgeschiedene Calciumkarbonat durch Filtration, neutralisierten das Filtrat entweder mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Salzsäure und dunsteten es im Wasserbade langsam ein. Falls die genau neutralisierten Flüssigkeiten während des Eindunstens wieder alkalische Reaktion annahmen, so wurde später noch tropfenweise Salpetersäure bezw. Salzsäure zugegeben, bis die neutrale Reaktion wieder hergestellt war.

Wir versuchten nun zunächst, aus den bis zur Sirupskonsistenz eingedunsteten Flüssigkeiten Nitrate oder Chlorhydrate der organischen Basen krystallisiert zu erhalten. Indessen gelang dies nur in einzelnen Fällen, so z. B. bei Darstellung des Arginins aus den Keimpflanzen von Lupinus luteus und des Guanidins aus denjenigen von Vicia sativa. Ein glücklicher Erfolg wurde hier durch den Umstand ermöglicht, dass die Nitrate der genannten Basen ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich sind und demgemäss leicht auskrystallisieren.

Wenn aus den in der beschriebenen Weise erhaltenen Flüssigkeiten die Salze der organischen Basen nicht direkt zum Auskrystallisieren zu bringen waren, so wurden diese Flüssigkeiten so behandelt, wie es im folgenden (vgl. Methode III) beschrieben wird.

Wenn man die Phosphorwolframsäure-Niederschläge in der beschriebenen Weise mit Kalkmilch zerlegt, so werden die in denselben enthaltenen organischen Basen in Freiheit gesetzt und gehen in eine Lösung über, die infolge ihres Gehalts an

Calciumhydroxyd alkalisch ist. Man weiss nun, dass manche organische Basen in alkalischer Lösung weniger beständig sind. als in sauren Flüssigkeiten; man könnte demnach jene Behandlung der Niederschläge als eine nicht ganz zweckmässige bezeichnen. Indessen ist darauf aufmerksam zu machen, dass die in der beschriebenen Weise erhaltenen Flüssigkeiten sehr verdünnt und demnach auch nur schwach alkalisch sind, dass bei ihrer Darstellung Erwärmung vermieden wird, dase sie endlich bald nach ihrer Darstellung mit Kohlensäure gesättigt und später mit Salpetersäure oder Salzsäure neutralisiert werden. Unter diesen Umständen ist wohl die Gefahr einer Zersetzung der Basen sehr gering. Auch haben wir konstatiert, dass man auf dem angegebenen Wege z. B. das Cholin, obwohl dasselbe zu den in freiem Zustande nicht sehr beständigen Basen gehört, mit Leichtigkeit in reinem Zustande gewinnen kann. Man kann aber, um die Möglichkeit einer Zersetzung der Basen vollständig auszuschliessen, die Phosphorwolframsäure-Verbindungen der letzteren anstatt durch Kalkmilch auch durch Bleiacetat zerlegen. Bei Ausführung dieses Verfahrens behandelt man die Phosphorwolframsäure-Niederschläge mit einer wässrigen Lösung des genannten Bleisalzes. Dabei entstehen neben phosphorwolframsaurem Blei, welches durch Filtration beseitigt wird, die essigsauren Salze der Basen. Da der Lösung der letzteren überschüssiges Bleiacetat beigemengt ist, so leitet man Schwefelwasserstoff ein, entfernt das ausgeschiedene Schwefelblei durch Filtration und dunstet das Filtrat ein. Wir haben auch dieses Verfahren in einigen Fällen angewendet und uns dabei überzeugt, dass es für die Darstellung der organischen Basen, auf welche die nachfolgenden Mitteilungen sich beziehen, in der Hauptsache gleichgiltig war, ob wir die Phosphorwolframsäure-Niederschläge in der einen oder in der anderen Weise zersetzten. Da aber bei Anwendung der Kalkmilch die Ausbeute an Basen eine bessere zu sein schien, so haben wir ihr den Vorzug gegeben.

Auf die Resultate, welche man bei Anwendung der im vorigen beschriebenen Methode II erhält, ist die Qualität der benutzten Phosphorwolframsäure von beträchtlichem Einfluss; ist die Säure unrein, so kann man auf Schwierigkeiten stossen. Es ist aber keineswegs leicht, im Handel Phosphorwolframsäure von tadelloser Qualität zu erhalten. Wir haben sie aus

mehreren Quellen bezogen und wiederholt schlechte Präparate erhalten. Dazu kommt noch, dass die aus der gleichen chemischen Fabrik bezogene Phosphorwolframsäure nicht immer die gleiche Beschaffenheit besass; so erhielten wir z. B. aus einer Quelle anfangs ein sehr gutes, später ein stark durch andere Substanzen verunreinigtes Produkt. Infolge davon haben wir schliesslich uns das genannte Reagens selbst dargestellt, und zwar nach einem Verfahren, für dessen Mitteilung wir Herrn Professor E. Drechsel in Bern zu Dank verpflichtet sind.

Methode III. Diese Methode ist gewissermassen eine Kombination der beiden anderen Methoden. Die organischen Basen wurden durch Phosphorwolframsäure aus den in oben beschriebener Weise dargestellten Extrakten ausgefällt; die Niederschläge wurden so behandelt, wie oben angegeben worden ist. Die dabei erhaltenen Lösungen der freien Basen neutralisierten wir mit Salzsäure, nachdem zuvor das überschüssige Calciumhvdroxvd durch Kohlensäure ausgefällt war; 1) dann dunsteten wir die Flüssigkeiten im Wasserbade fast bis zur Trockne ein. Die Verdampfungsrückstände wurden mit 95% igem Weingeist übergossen und sodann zum Kochen erhitzt: wenn dabei ungelöste Rückstände blieben, so behandelten wir dieselben noch ein- oder zweimal mit Weingeist. Die weingeistigen Lösungen wurden nach dem Erkalten filtriert und sodann mit einer alkoholischen Merkurichlorid-Solution versetzt. Die infolge davon sich ausscheidenden Quecksilberdoppelsalze wurden dann ebenso behandelt, wie es oben unter "Methode I" beschrieben worden ist; sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und dabei, falls dies nach der Sachlage zweckmässig zu sein schien, durch fraktionierte Krystallisation getrennt, schliesslich mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die nach diesem Verfahren gewonnenen Quecksilberdoppelsalze waren meistens reiner, als diejenigen, welche bei Anwendung der Methode I resultierten. Dies erklärt sich leicht. Nach der Methode III werden ja die Basen durch Ausfällung mittelst Phosphorwolframsäure von den meisten anderen Extraktbestandteilen getrennt; das Merkurichlorid wird also einer alkoholischen Lösung zugesetzt, in welcher neben den Chlorhydraten der Basen andere Bestandteile in weit geringerer Menge enthalten waren, als in den bei der Methode I zur Anwendung kommenden alkoholischen Extrakten.

<sup>1)</sup> Wenn wir die Phosphorwolframsäure-Niederschläge durch Bleiacetat zerlegten, so wurden die Lösungen nach Entfernung des Bleis direkt eingedunstet.

Es ist nun noch darauf aufmerksam zu machen, dass man auch die alkoholischen Mutterlaugen, welche nach der Ausscheidung der Quecksilberdoppelsalze übrig bleiben, noch auf organische Basen untersuchen kann. In denselben können sich organische Basen vorfinden, welche keine in Alkohol schwer lösliche Quecksilberdoppelsalze bilden. Um die Mutterlaugen auf solche Basen zu untersuchen, dunstet man sie zur Entfernung des Weingeists ein, behandelt die Verdampfungsrückstände mit Wasser und fällt aus den so erhaltenen Lösungen das Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus. Die Filtrate vom Schwefelquecksilber enthalten dann die Chlorhydrate der Basen. kann letztere aus diesen Flüssigkeiten durch Goldchlorid oder durch Phosphorwolframsäure ausfällen und sie aus den so erhaltenen Niederschlägen wieder isolieren. In der Regel erhielten wir bei Verarbeitung der Mutterlauge nur geringe, der Ausfällung durch das Merkurichlorid entgangene Quantitäten von Cholin und Betain; doch fand sich darin auch Guanidin vor (bei den Keimpflanzen von Vicia sativa).

Von den im vorigen beschriebenen drei Methoden ist die dritte als die am sichersten zum Ziele führende zu bezeichnen. Die Gründe dafür sind leicht aufzufinden. Nach der Methode III lassen sich, wie oben schon erwähnt worden ist, die Quecksilberdoppelsalze der Basen leichter in reinem Zustande erhalten, als nach der Methode I. Während man ferner nach Methode II die Salze der Basen nur unter besonders günstigen Umständen krystallisiert erhalten kann, wie oben bereits erwähnt wurde, so gelingt dies nach Methode III viel leichter, weil man die aus dem Phosphorwolframsäure-Niederschlag abgeschiedenen Basen noch in die Quecksilberdoppelsalze überführt und aus diesen leicht krystallisierenden Verbindungen später wieder die Chlorhydrate darstellt. Diesen Vorzügen der Methode III stehen als Nachteile ihre Umständlichkeit und ihre Kostspieligkeit gegenüber; letztere beruht vorzugsweise auf dem Umstande. dass man für Methode III neben Merkurichlorid die teuere Phosphorwolframsäure verwenden muss.

Im vorigen haben wir dargelegt, wie wir die Basen aus dem Untersuchungsmaterial zur Abscheidung brachten. Über die Art und Weise, in der wir behufs Trennung und Identifizierung der einzelnen Basen verfuhren, machen wir im folgenden bei den einzelnen Objekten die erforderlichen Mitteilungen. Wir haben diese Objekte in drei Gruppen eingeteilt, nämlich:

- a) Pflanzensamen und Ölkuchen,
- b) Wurzelknollen,
- c) Keimpflanzen.

### I. Organische Basen aus Pflanzensamen und Ölkuchen.

# A. Cholin und Betain aus den Samen der Wicke (Vicia sativa).

Über die bei Untersuchung der Wickensamen auf organische Basen erhaltenen Resultate ist früher schon eine ausführliche Mitteilung von uns gemacht worden. 1) Es ist erforderlich, hier die Hauptergebnisse kurz zu reproduzieren, hauptsächlich deshalb, weil die bei dieser Untersuchung gemachten Erfahrungen bei den später ausgeführten Arbeiten von uns verwertet worden sind, und weil die aus den Wickensamen dargestellten Cholinund Betain-Präparate uns später als Vergleichsobjekte gedient haben.

Die Wickensamen wurden nach Methode I untersucht. Dabei wurde ein Gemenge von salzsaurem Cholin und salzsaurem Betain erhalten. Als wir dasselbe mit kaltem, absolutem Alkohol behandelten, ging im wesentlichen nur salzsaures Cholin in Lösung. Um letzteres zu reinigen, wurde die Lösung eingedunstet, der Rückstand über konzentrierter Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet und dann wieder mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt, die dabei erhaltene Lösung noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen. Sodann wurde das salzsaure Cholin in das schön krystallisierende Chloroplatinat (Platindoppelsalz) übergeführt, indem wir die alkoholische Lösung desselben mit einer alkoholischen Platinchlorid-Solution versetzten. Den gelben Niederschlag brachten wir auf ein Filter und wuschen ihn mit Alkohol aus, dann wurde er zwischen Fliesspapier abgepresst und in Wasser gelöst, die wässrige Lösung zur Kryallisation verdunstet. Das in gelbroten Prismen krystallisierte Chloroplatinat gab bei der Analyse folgende Zahlen: 2)

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physiologische Chemie, 15, p. 140.

<sup>3)</sup> In betreff der analytischen Belege vergl. man die oben citierte Abhandlung in der Zeitschr. f. physiol. Chemie, p. 144.

Berechnet für	Gefunden				
(C6H14NOCl)2PtCl4	1.	2.	3.		
$Pt = 31.61^{1}$	31.85	31.78	31.80%		

Eine auf unsere Bitte durch Herrn Dr. C. Schall in Zürich ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab, dass die Krystalle dem monosymmetrischen System angehörten und die für Cholinplatinchlorid charakteristischen Formen und Winkel zeigten. 2)

Das durch Zerlegung des Platindoppelsalzes mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat, welches in zerfliesslichen Nadeln krystallisierte, gab folgende Reaktionen:

Mit Phosphorwolframsäure weissen Niederschlag,

" Phosphormolybdänsäure gelben

" Jod-Jodkalium braunen

" Kaliumquecksilberjodid gelben krystallinischen Niederschlag,

" Kaliumwismuthjodid roten Niederschlag,

"Goldchlorid gelben krystallinischen Niederschlag, löslich in heissem Wasser,

. Gerbsäure 0.

Von diesen Reaktionen ist besonders diejenige mit Kaliumquecksilberjodid beachtenswert. 3)

Aus den im vorigen mitgeteilten Versuchsergebnissen geht mit völliger Sicherheit hervor, dass die eine der aus den Wickensamen abgeschiedenen Basen Cholin war.

Zu erwähnen ist noch, dass in den ersten, unter Mitwirkung von W. Maxwell ausgeführten Versuchen zur Darstellung von Cholin aus Wickensamen ein Cholinplatinchlorid-Präparat erhalten wurde, welches nach der durch Herrn Dr. C. Schall ausgeführten Krystallographischen Untersuchung in regulären

<sup>1)</sup> Bei der Berechnung ist Pt = 194.3 gerechnet.

<sup>9)</sup> Die bei den Winkelmessungen von Herrn Dr. C. Schall erhaltenen Resultate sind in der oben citierten Abhandlung in der Zeitschrift f. physiol. Chemie, p. 145, mitgeteilt. In betreff früher ausgeführter Messungen der Cholinplatinchlorid-Krystalle vergl. man Zeitschrift f. physiol. Chemie, 12, p. 413, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, 19, p. 60 und 87, und Berichte der D. chem. Gesellschaft, 18, p. 2520.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Zur Erkennung des Cholins kann auch dienen, dass die Lösungen der Cholinsalze nach dem Zufügen von Kali- oder Natronlauge langsam den Geruch des Trimethylamins entwickeln. Man führt dies darauf zurück, dass die durch das Alkali in Freiheit gesetzte Base sich nach und nach unter Bildung von Trimethylamin zu zersetzen beginnt. Doch schien es uns, dass reine Cholinsalze dieser Behandlung den Geruch nach Trymethylamin weniger entwickeln, als unreine.

Oktaedern krystallisiert war. Oktaedrische Krystalle von Cholinplatinchlorid sind früher schon von Hundeshagen¹) und von E. Jahns²) beobachtet worden; der Letztere fand, das man das genannte Doppelsalz durch Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist in die oktaedrische Form überführen kann, und dass die so erhaltenen Krystalle ein Molekül Wasser einschließen. Aus Wasser krystallisiert das Cholinplatinchlorid bei langsamer Ausscheidung in orangeroten meist sechseckigen Tafeln, bei rascher Ausscheidung in Prismen; aus sehr konzentrierten Lösungen erhält man zuweilen nadelförmige Krystalle; die Tafeln und Prismen gehören nach Jahns (loc. cit.) dem gleichen Krystallsystem an. Die Krystallisationsweise des genannten Salzes ist demnach so charakteristisch, dass man es an seinen Formen schon ohne krystallographische Messung ziemlich gut erkennen kann.

Da nun ferner auch das salzsaure Cholin, welches man aus dem durch Umkrystallisieren gereinigten Chloroplatinat in reinem Zustande gewinnen kann, durch seine Löslichkeit in kaltem, absolutem Alkohol und durch die Zerfliesslichkeit seiner nadelförmigen Krystalle von den Chlorhydraten vieler anderen organischen Basen sich unterscheidet, und da es zudem auch mit den sog. Alkaloidreagentien eine Reihe von Reaktionen giebt, so ist es in der Regel nicht schwer, das Cholin zu identifizieren.

Man kann zwar für die Identifizierung dieser Base auch die Schmelzpunkte ihres Chloraurats und ihres Chloroplatinats zu Hülfe nehmen, doch scheint es, dass diese unter Zersetzung schmelzenden Doppelsalze keineswegs konstante Schmelzpunkte besitzen. Was zunächst das Chloraurat betrifft, so fand Brieger<sup>3</sup>) seinen Schmelzpunkt bei 264°, E. Jahns<sup>4</sup>) dagegen bei 244 bis 245°, während bei den von uns untersuchten Präparaten der Schmelzpunkt von 258—266° schwankte. Für das Chloroplatinat fand E. Jahns (loc. cit.) einen Schmelzpunkt von 225°, während die von uns untersuchten Präparate dieses Doppelsalzes bei 240—243° schmolzen. Man muss demnach wohl annehmen, dass hier, wie bei anderen unter Zersetzung schmelzenden Substanzen die Schnelligkeit des Erhitzens und andere Umstände

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie, N. F. 28, p. 246.

 <sup>&</sup>lt;sup>9</sup>) Berichte der D. chem. Gesellschaft, 23, p. 2973.
 <sup>8</sup>) Zeitschrift für physiologische Chemie, 11, pag. 185.

<sup>4)</sup> Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft, 23, pag. 2974.

von starkem Einfluss auf das Resultat sind und dass daher die Schmelzpunktsbestimmung nur beschränkten Wert hat; am besten ist es, sicher identifizierte Präparate dabei zum Vergleich zu verwenden.

Das salzsaure Betain, welches bei Behandlung des Gemenges der Chlorhydrate (vergl. oben) mit kaltem, absolutem Alkohol ungelöst blieb, wurde zunächst in das Chloraurat (Golddoppelsalz) übergeführt, indem wir seine konzentrierte wässrige Lösung mit Goldchlorid vermischten und den dabei entstandenen Niederschlag auf ein Filter brachten, mit wenig kaltem Wasser auswuschen und zwischen Fliesspapier abpressten. Das Golddoppelsalz wurde sodann wieder durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das dabei erhaltene reine Chlorhydrat in wässriger Lösung zur Krystallisation gebracht. Wir erhielten grosse luftbeständige, tafelförmige Krystalle, deren Formen nach der wiederum durch Herrn Dr. C. Schall ausgeführten krystallographischen Untersuchung den für das salzsaure Betain vorliegenden Angaben vollkommen entsprechen. 1) Die wässrige Lösung des Chlorhydrats gab folgende Reaktionen:

Mit Phosphorwolframsäure weissen Niederschlag,

- " Phosphormolybdänsäure gelben
- " Pikrinsäure gelbe Krystalle, " Jod-Jodkalium ölige Fällung,
- Jodwismuth-Jodkalium rote Fällung,
- " Jodquecksilber-Jodkalium weisse Fällung, im Überschuss löslich; aus der Lösung scheiden sich gelbe Krystallnadeln aus, wenn man die Wände des Gefässes mit einem Glasstab reibt.

Diese Reaktionen stimmten mit denen überein, welche Brieger) für salzsaures Betain angegeben hat. Der Letztere bezeichnet als besonders charakteristisch die Reaktion, welche das Betain mit Jodquecksilber-Jodkalium giebt. Doch fanden wir, dass die Chlorhydrate des Trigonellins und des Stachydrins sich gegen das genannte Reagens ganz gleich verhalten.

Das in oben beschriebener Weise dargestellte Chloraurat gab bei der Goldbestimmung Zahlen, welche der Formel des Betaingoldchlorids entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet für	Gefunden			
$C_5H_{12}NO_2AuCl_4$	1.	2.	3.	
Au 43.05 8)	43.06	43.08	43.33 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die bei den Krystallmessungen erhaltenen Resultate sind in der oben citierten Abhandlung, Zeitschr. f. phys. Chemie, 15, pag. 146, mitgeteilt.

<sup>2)</sup> Brieger, über Ptomaine, III, p. 77 und 78.

<sup>3)</sup> Bei der Berechnung ist Au = 196.2, Cl = 35.4 gerechnet.

Der Schmelzpunkt des Chloraurats lag bei raschem Erhitzen bei 230°.¹) Es sei hier bemerkt, dass es zweckmässig ist, beim Umkrystallisieren des Betaingoldchlorids aus Wasser etwas Goldchlorid zuzusetzen; anderenfalls erhält man häufig Präparate, die einen niedrigeren Goldgehalt besitzen und höchstwahrscheinlich basische Salze sind.

Zu erwähnen ist noch, dass aus dem in oben beschriebener Weise erhaltenen Chlorhydrat auch die freie Base dargestellt wurde. Dieselbe entsprach in ihren Eigenschaften den für das Betain gemachten Angaben. Sie krystallisierte aus Weingeist in glänzenden Krystallen, welche an feuchter Luft schnell zerflossen; ihre wässrige Lösung zeigte neutrale Reaktion.

Was die Ausbeute an Cholin und Betain betrifft, welche wir aus den Wickensamen erhielten, so betrug sie pro kg ungefähr 0.15—0.18 g Cholin (berechnet aus dem Gewicht des Platindoppelsalzes) und 0.5—0.6 g Betain (berechnet aus dem Gewicht des Chlorhydrats).

# B. Cholin und Trigonellin aus den Samen der Erbse (Pisum sativum).

Wir haben sowohl gelbe als grüne (nicht völlig ausgereifte) Erbsensamen untersucht; beide lieferten die gleichen Resultate. Die Darstellung der Basen aus diesen Samen geschah teils nach Methode I, teils nach Methode III, für letztere Methode wurden teils alkoholische, teils wässrige Extrakte verwendet; als Hauptprodukt erhielten wir ein in kaltem absolutem Alkohol lösliches Chlorhydrat, welches sich als salzsaures Cholin erwies. Das aus demselben dargestellte Platindoppelsalz stimmte im Aussehen vollständig mit dem bei Verarbeitung der Wickensamen erhaltenen Cholinplatinchlorid überein und besass den gleichen Platingehalt, wie die folgenden Angaben beweisen:

0.4626 g des bei 100-1050 getrockneten Salzes gaben 0.1466 g Pt.

Berechnet für (C<sub>5</sub> H<sub>14</sub> NO Cl)<sup>2</sup> Pt Cl<sub>4</sub> Pt 31.61

Gefunden 31.69%

Das bei Zerlegung des aus Wasser umkrystallisierten Platindoppelsalzes mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Da das Salz unter Zersetzung schmilzt, so ist der Schmelzpunkt kein konstanter; derselbe schwankt je nach den Versuchsbedingungen sehr stark. Es finden sich demgemäss auch in der Literatur wechselnde Angaben für den Schmelzpunkt des Betaingoldchlorids.

der Base krystallisierte in zerfliesslichen Nadeln und gab die gleichen Reaktionen, wie das aus den Wickensamen erhaltene salzsaure Cholin (man vergl. w. o).

Schliesslich wurde noch das Golddoppelsalz der Base dargestellt. Dasselbe stimmte sowohl im Aussehen wie im Goldgehalt mit Cholingoldchlorid überein. Letzteres wird durch folgende Zahlen bewiesen:

1.	0.300	g	Substanz	(bei	950	getrocknet)	gaben	0.1337	g	Au
2.	0.200	'n	n	, ,,	<b>7</b> 2	, ,	n	0.892	n	"
3.	0.4945	77	77	77	"	n	77	0.2206	"	27
Berechnet für Gefunden										
	C <sub>5</sub> ]	H <sub>14</sub>	NO Au Cl	ı		1.	2.	3.		_
			44.41	-	44.57 44.60 44.61 %					/_

Der Schmelzpunkt des Chloraurats entsprach den oben auf S. 38 gemachten Angaben.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass die aus den Erbsen abgeschiedene Base Cholin war.

Alle von uns untersuchten Muster von Erbsensamen lieferten Cholin; doch war die Ausbeute eine wechelnde; in maximo wurde pro kg Samen ungefähr 0.3 g Cholin (gewogen als Platindoppelsalz) erhalten.

Neben salzsaurem Cholin enthielt das bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze<sup>1</sup>) erhaltene Gemenge der Chlorhydrate ein in kaltem, absolutem Alkohol sehr schwer lösliches Salz. Dasselbe blieb nach Auflösung des salzsauren Cholins zurück,<sup>2</sup>) gemengt mit etwas anorganischer Substanz. Zur Befreiung von letzterer lösten wir es in kochendem 95 % igem Weingeist; beim Verdunsten der filtrierten Lösung blieb es in blättrigen Krystallen zurück; auch aus Wasser krystallisierte es leicht in luftbeständigen Krystallen. Dass dieses Salz nicht salzsaures Betain war, lies sich leicht an den Eigenschaften des daraus darge-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Aus der w. o. gegebenen Beschreibung der Darstellungsmethoden ist zu ersehen, dass die Basen zunächst in die Quecksilberdoppelsalze übergeführt und letztere sodann durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurden.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Mit dem salzsauren Cholin ging etwas salzsaures Trigonellin in Lösung. Dasselbe liess sich grösstenteils gewinnen, indem die Lösung eingedunstet und der Verdampfungsrückstand nach völliger Austrocknung über konzentrierter Schwefelsäure mit einer zur Auflösung des salzsauren Cholins eben hinreichenden Quantität von kaltem, absolutem Alkohol behandelt wurde, wobei Krystalle von salzsaurem Trigonellin zurückblieben.

stellten Golddoppelsalzes erkennen. Letzteres krystallisierte nämlich aus Wasser in feinen seideglänzenden Nadeln, also in einer Form, die man beim Betaingoldchlorid niemals beobachtet hat, und schmolz schon bei 185°. Da aus den bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen (vergl. w. u.) eine einfache Formelsich nicht ableiten liess, so stellten wir das Platindoppelsalz der Base dar, indem wir die Auflösung des Chlorhydrats in heissem 95°/o igem Weingeist mit einer alkoholischen Platinchlorid-Solution vermischten und den bald sich ausscheidenden krystallinischen Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Abpressen zwischen Fliesspapier aus Wasser umkrystallisierten. Bei der Elementaranalyse dieses Doppelsalzes, welches in hübschen Prismen krystallisiert war, wurden Zahlen erhalten, welche der Formel (C, H<sub>8</sub> NO<sub>2</sub> Cl)<sup>2</sup>PtCl<sub>4</sub> + 4 H<sub>2</sub> O entsprachen, wir die folgenden Angaben beweisen:

Das lufttrockene Salz verlor im Trockenschrank bei 100° 9.6°/ $_0$  an Gewicht, während die obige Formel 9.5°/ $_0$  Krystallwasser verlangt.

Die Analyse des wasserfreien Salzes lieferte folgende Zahlen:

1. 0.2554 g Substanz gaben 0.2267 g CO<sub>2</sub> und 0.0582 g H<sub>2</sub>O.

 3466 g Substanz gaben 12.4 Ccm feuchtes Stickstoffgas bei 15 ° C und 728 mm Quecksilberdruck.

3. 0.3176 g Substanz gaben beim Glühen 0.0900 g Pt.

Berechnet für	Gefunden				
(C7H8NO2Cl)2PtCl4	1.	2.	3.		
C 24.59	24.21		º/o		
H 2.34	2.53		-,		
N 4.10		4.01	<del>-</del> "		
Pt 28.45			28.37 "		

Nach den bei der Analyse dieses Platindoppelsalzes erhaltenen Zahlen kann der freien Base die Formel C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> gegeben werden. Beim Durchsehen der einschlägigen Litteratur fanden wir, dass eine Base von dieser Zusammensetzung schon bekannt ist, und zwar ist es das von E. Jahns¹) aus den Samen von Trigonella foenum graecum abgeschiedene Trigonellin, eine Base, welche auch desshalb Interesse beanspruchen kann, weil E. Jahns ihre chemische Konstitution völlig aufgeklärt hat, indem er ihre Identität mit dem von A. Hantzsch²) synthetisch dargestellten Methylbetain der Nikotinsäure, einem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Berichte der D. Chem. Gesellschaft, 18, p. 2521 und 20, p. 2840, sowie Archiv der Pharmacie, 3. Reihe, 25, p. 985.

<sup>2)</sup> Berichte der D. Chem. Gesellschaft, 19, p. 31.

Körper von bekannter Struktur, mit Sicherheit nachwies. Mit dem Trigonellin ist die aus den Erbsen von uns abgeschiedene Base identisch. Der Beweis dafür liegt, ausser in ihrer Elementarzusammensetzung, in den Eigenschaften ihrer Chloraurate. Nach E. Jahns liefert das Trigonellin zwei Chloraurate; das eine derselben, welches flache Prismen bildet, bei 1980 unzersetzt schmilzt und nach der Formel C, H, NO, HCl, AuCl, zusammengesetzt ist, lässt sich erhalten, indem man die Lösung des salzsauren Trigonellins mit Goldchlorid versetzt und den Niederschlag aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Das zweite Chloraurat erhält man nach E. Jahns, wenn man das erstere oder auch den durch Goldchlorid in der Lösung des Chlorhydrats erzeugten Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisiert; dasselbe bildet feine nadelförmige Krystalle. schmilzt unzersetzt bei 186º und ist nach der Formel (C, H, NO,)4, 3HCl, 3AuCl<sub>8</sub> zusammengesetzt, und demnach als ein basisches Salz anzusehen.

Identisch mit diesem zweiten Chloraurat war das oben schon erwähnte Golddoppelsalz, welches wir erhielten, indem wir die Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid versetzten und den dabei entstandenen Niederschlag, nach dem Abfiltrieren und Abpressen zwischen Fliesspapier, aus heissem Wasser umkrystallisierten. Dasselbe bildete gelbe, seidenglänzende nadelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt wir bei 185° fanden (ein Resultat, das von dem bei der Schmelzpunktbestimmung von Jahns erhaltenen nur um einen ganz unwesentlichen Betrag abweicht). Die bei der Elementaranalyse dieses Doppelsalzes erhaltenen Zahlen entsprachen der von Jahns aufgestellten Formel (C<sub>7</sub> H<sub>7</sub> NO<sub>2</sub>)<sup>4</sup>, 3 HCl, 3 AuCl<sub>2</sub>, wie folgende Angaben beweisen:

- 1. 0.1613 g Substanz 1) gaben 0.1274 g  $CO_2$  und 0.0280 g  $H_2O$ ,
- 2. 0.2074 , , , , 0.1630 , , , , 0.0402 , ,
- 3. 0.2626 ,, ,, ,, 8.4 Ccm feuchtes Stickstoffgas bei 17° C und 725 mm Quecksilberdruck.
- 4. 0.3180 g Substanz gaben 0.1207 g Au.
- 5. 0.3947 ", " ", 0.1499 ", ", und 0.4307 ", Ag Cl. 2)

<sup>1)</sup> Das Salz wurde vor der Analyse bei 95-1000 getrocknet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bei Ausführung dieser Bestimmungen wurde das Chloraurat durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelgold abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und sodann durch Glühen in Gold übergeführt. Die vom Schwefelgold abfiltrierte Lösung befreiten wir durch Zusatz von etwas reiner Kupfersulfat-Solution vom Schwefelwasserstoff; nachdem das Schwefelkupfer abfiltriert war, versetzten wir die Flüssigkeit mit Silbernitrat und behandelten das sich ausscheidende Chlorsilber in bekannter Weise.

Ber	echnet			Gefund	en	
C	21.48	21.54	21.43		_	- <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
$\mathbf{H}$	1.98	1.93	2.14			- ,,
N	3.58			3.ŏ9		,,
Au	37.62			_	37.95	37.97 ,,
Cl	27.15		-	_		26.88 ,,
0	8.18		_			- ",

Die bei Untersuchung dieses Chloraurats erhaltenen Resultate entsprachen also vollständig den von Jahns gemachten Angaben. Das zweite der von Jahns beschriebenen Chloraurate erhielten wir gleichfalls in der von dem Genannten angegebenen Weise. Es krystallisierte in flachen Prismen. Den Schmelzpunkt derselben fanden wir bei 197%, ein Befund, der wiederum von der von Jahns gemachten Angabe (198%) nur ganz unwesentlich differiert.

Auch die Eigenschaften des Chlorhydrats unserer Base entsprechen den von Jahns für das salzsaure Trigonellin gemachten Angaben. Das genannte Salz bildete blättrige Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem, 95 % igem Weingeist lösten. Die wässrige Lösung des Salzes gab folgende Reaktionen:

Mit Phosphorwolframsäure weissen Niederschlag,

"Phosphormolybdänsäure gelblichen "

" Jod-Jodkalium bräunlichen

- "Kalium-Quecksilberjodid weisse Fällung, löslich im Überschuss; aus der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus, wenn man die Gefässwände mit einem Glasstabe reibt,
- , Kalium-Wismuthjodid roten Niederschlag,

" Pikrinsäure gelbe Nädelchen,

- "Gerbsäure schwache Trübung, im Überschuss löslich,
- " Goldchlorid gelben Niederschlag, löslich in heissem Wasser,
- " Quecksilberchlorid krystallinische Ausscheidung, aus gruppenförmig vereinigten Nadeln bestehend.

Wie man sieht, giebt das Chlorhydrat fast die gleichen Reaktionen, wie salzsaures Betain; insbesondere ist das Verhalten der beiden Salze gegen Kaliumquecksilberjodid das gleiche. Die Angaben, welche Jahns über die Reaktionen des Trigonellins macht, stehen im Einklang mit den von uns gemachten Beobachtungen.

Die im vorigen mitgeteilten Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass die zweite der aus Erbsensamen von uns

abgeschiedenen organischen Basen identisch mit dem Trigonellin oder Methylbetain der Nikotinsäure ist.

Die Quantität, in der wir diese Base aus Erbsen erhielten, war nur sehr gering; sie betrug im Durchschnitt pro kg Erbsen weniger als 0.1 g.

Die gleiche Base haben wir, wie aus den weiter unten folgenden Mitteilungen zu ersehen ist, noch in zwei anderen Objekten aufgefunden.

C. Cholin und Trigonellin aus den Samen des Hanfs (Cannabis sativa) und aus den Hanfkuchen.

Für die ersten Versuche verwendeten wir Hanfsamen. Dieselben wurden zerkleinert und mittelst Äthers vom grössten Teil des Fetts befreit, der dabei verbliebene Rückstand sodann mit Wasser von 65-70° C. extrahiert. Der mittelst eines Seihtuches vom Ungelösten getrennte Extrakt wurde mit Bleiessig versetzt; so lange noch eine Fällung entstand, das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelsäure versetzt und noch einmal filtriert; sodann fügten wir Phosphorwolframsäure hinzu. entstand ein starker, weisser Niederschlag, welcher nach Methode III verarbeitet wurde. Die dabei erhaltenen Quecksilberdoppelsalze lieferten bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoffs ein Gemenge von Chlorhydraten, von denen das eine sich wie salzsaures Cholin, das zweite dagegen wie salzsaures Trigonellin verhielt. Um mehr von diesen Salzen zu gewinnen, haben wir später noch Hanfkuchen verarbeitet. Dieselben wurden so behandelt, wie es oben für den entfetteten Rückstand der Hanfsamen beschrieben worden ist und lieferten dabei die gleichen Chlorhydrate, wie sie aus jenem Rückstand erhalten wurden. Die Trennung dieser Chlorhydrate wurde so ausgeführt, wie es oben bei den Erbsen-Basen beschrieben worden ist. Das nach Auflösung des salzsauren Cholins in einer möglichst geringen Menge von kaltem, absolutem Alkohol zurückbleibende zweite Chlorhydrat wurde zunächst zur Reinigung in kochendem, 95 % igem Weingeist gelöst und durch Eindunsten der filtrierten Lösung wieder gewonnen. Es bildete blättrige Krystalle, welche im Aussehen mit dem aus den Erbsen dargestellten salzsauren Trigonellin übereinstimmten und verhielt sich gegen Reagentien genau so wie letzteres. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- 1. 0.2128 g Substanz gaben 0.3846 g CO<sub>2</sub> und 0.0885 g H<sub>2</sub>O.
- 2. 0.2206 ,,
- 0.3964 ,, ,, ,, 0.0902 ,, ,, 21.3 ccm feuchtes Stickstoffgas bei 15 und 715 mm Quecksilberdruck.
- 4. 0.2190 g Substanz gaben 0.1828 g AgCl.

Berechnet	Gefunden				
für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> , HCl	1.	2.	3.	4.	_
C 48.44	49.29	49.01		_	0/0
H 4.61	4.51	4 52			"
N 8.07		_	8.34	_	,,
Cl 20.42				20.66	,,
0 18.47					"

Wie man sieht, ist etwas mehr Kohlenstoff gefunden worden, als der Formel entspricht, was wohl dahin zu deuten ist, dass das analysierte Praparat nicht völlig rein war. Dass aber in der That salzsaures Trigonellin vorlag, ergab sich aus den Eigenschaften der Chloraurate, welche aus dem Chlorhydrat nach den von Jahns gegebenen Vorschriften (vgl. w. o.) dargestellt wurden. Dieselben besassen das oben beschriebene Aussehen und schmolzen bei 185° bezw. 197°; sie zeigten also die gleichen Schmelzpunkte, wie die aus dem Trigonellin der Erbsen dargestellten Chloraurate. Die Analyse des bei 185° schmelzenden Chloraurats gab auch hier wieder Zahlen, welche der von Jahns aufgestellten Formel (C, H, NO)4, 3 HCl. AuCl. entsprechen, wie folgende Angaben beweisen.

1. 0.3066 g Substanz gaben 0.1164 g Au und 0.3334 g Ag Cl.

<b>2</b> . 0	.3132	,,	"	"	0.1187 " "	
Berechnet			Gefunden			
					1.	2.
		Au	37.62		38.08	37.90 %
		M	97 15		96 99	

Aus diesen Versuchsergebnissen geht mit Sicherheit hervor. dass die Samen des Hanfs Trigonellin enthalten.

Das neben dem salzsauren Trigonellin erhaltene salzsaure Cholin wurde in das Chloraurat übergeführt. Eine Goldbestimmung in letzterem gab folgendes Resultat:

0.3255 g Substanz gaben 0.1445 g Au.

Berechnet Gefunden für C5 H14 NO Au Cl4 44.39 % Au 44.41

Der Schmelzpunkt des Chloraurats entsprach den oben auf S. 38 gemachten Angaben.

47

Das Chloroplatinat zeigte beim Auskrystallisieren aus wässriger Lösung die gewöhnliche Form des Cholinplatinchlorids. Das Chlorhydrat gab die oben (S. 37) beschriebenen Reaktionen des salzsauren Cholins.

Es sei erwähnt, dass wir einen Teil des bei Verarbeitung der Hanfkuchen erhaltenen Phosphorwolframsäure-Niederschlags in der auf S. 33 beschriebenen Weise durch Behandlung mit Bleiacetat zerlegt haben. Die so erhaltene Lösung lieferte bei der weiteren Verarbeitung die gleichen Produkte, wie die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-Niederschlags mittelst Kalkmilch resultierende Flüssigkeit.

### D. Basen aus den Samen des Hafers (Avena).

Vor ungefähr zehn Jahren hat A. Sanson 1) die Angabe gemacht, dass der Hafer eine alkaloidartige Substanz, das Avenin, enthalte, und dass er diesem Bestandteil seine eigenartige, anregende Wirkung auf die Nerven der Pferde verdanke. Sanson beschreibt das Avenin als eine feinkörnige, unkrystallinische Substanz von dunkelbrauner Farbe, welche sich leicht in Alkohol löst und eine der Formel  $C_{56}H_{21}NO_{18}$  entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Später versuchte E. Wrampelmeyer?) das Avenin darzustellen, kam aber zu einem ganz negativen Resultat. Er extrahierte 1 kg feingemahlenen Hafers in der Kälte mit ca. 4 Liter 95 % igem Weingeist. Er versuchte dann das Alkaloid durch Dialyse von den anderen Extraktbestandteilen zu trennen. Das Dialysat wurde eingedunstet und der sehr geringe Verdampfungsrückstand, welcher sowohl in Wasser wie in Weingeist löslich war, mit den Alkaloid-Reagentien geprüft. Es traten keine Erscheinungen auf, aus denen auf das Vorhandensein eines Alkaloids geschlossen werden konnte.

Nach unserer Methode liessen sich zwar im Hafer organische Basen nachweisen, doch war die Quantität derselben ausserordentlich gering. Im ersten Versuch extrahierten wir 1 kg gemahlenen Hafer bei einer Temperatur von 30 °C. mit Wasser. Der zuvor durch Zusatz von Bleiessig gereinigte und sodann

Compt. rend. 96, I (1883), p. 75. Vgl. auch Archiv der Pharmacie,
 Reihe, 21 (1883), p. 459.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Diese Zeitschrift, 36, p. 299.

mit Schwefelsäure angesäuerte Extrakt wurde mit Phosphorwolframsäure versetzt. Es entstand ein schwacher Niederschlag. welcher nach längerem Stehen auf einem Filter gesammelt und hierauf mit Kalkmilch zersetzt wurde. In der so erhaltenen Flüssigkeit liessen sich geringe Mengen organischer Basen nachweisen. Wir extrahierten nun ein grösseres Quantum Hafermehl (ca. 25 kg) mit 90 % igem Weingeist. Der Extrakt wurde nach Methode III behandelt. Es resultierte eine geringe Quantität von Quecksilberdoppelsalzen, welche aus Wasser umkrystallisiert und sodann mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt wurden. Die so erhaltenen Chlorhydrate lösten sich nur zum Teil in kaltem, absolutem Alkohol; was in Lösung ging, war nach den Reaktionen und nach dem Aussehen des Platindoppelsalzes wahrscheinlich salzsaures Cholin: doch war die Menge desselben nicht gross genug, um analytische Bestimmungen ausführen zu können. Der bei der Behandlung mit kaltem. absolutem Alkohol ungelöst gebliebene Teil der Chlorhydrate wurde zur Reinigung in heissem, 95 % igem Weingeist aufgenommen und durch Verdunsten der filtrierten Lösung wieder gewonnen. Das so erhaltene Salz glich im Aussehen dem salzsauren Trigonellin und lieferte zwei Chloraurate, welche den entsprechenden Trigonellin-Verbindungen glichen. Das eine derselben, welches aus Wasser unter Goldchloridzusatz umkrystallisiert worden war, schmolz bei 197°, das zweite, aus reinem Wasser umkrystallisierte, bei 185-186°. Das bei Zerlegung dieser Chloraurate erhaltene Chlorhydrat gab die gleichen Reaktionen wie salzsaures Trigonellin (vgl. o. S. 44). Es ist demnach kaum zu bezweifeln, dass der Hafer Trigonellin enthält, doch ist die Quantität desselben jedenfalls eine äusserst geringe. Die Ausbeute daran war daher auch so klein, dass wir nicht zur Bestätigung des Vorhandenseins der Base analytische Bestimmungen ausführen konnten.

Es sei noch bemerkt, dass unsere Beobachtungen nicht im Widerspruch mit denjenigen Wrampelmeyers stehen. Da der letztere den Hafer mit kaltem, 95 % igem Weingeist extrahierte, so ist es möglich, dass in den Extrakt die von uns vorgefundenen Basen gar nicht oder nur zum geringen Teil eingegangen sind. Auch konnte ja das von ihm in Arbeit genommene Quantum (1 kg Hafer) nur eine äusserst geringe Menge Basen enthalten.

Als eine merkwürdige Thatsache sei noch erwähnt, dass mehrere chemische Fabriken in ihren Preisverzeichnissen das Hafer-Alkaloid "Avenin" führen. Ein aus einer dieser Fabriken bezogenes Präparat dieses angeblichen Alkaloids erwies sich bei der Untersuchung als eine bräunliche, amorphe Masse, von welcher weder durch reines, noch durch angesäuertes Wasser, noch durch Alkohol viel gelöst wurde. Gesetzt auch, dass dieses Präparat eine ganz geringe Menge einer organischen Base eingeschlossen hat, so bestand doch jedenfalls der weitaus grösste Teil desselben aus Substanzen ganz anderer Art.

# E. Cholin und Betain aus dem ruhenden Keim des Weizenkorns.

Zu den in der Müllerei erhaltenen Abfällen gehören bekanntlich auch Weizenkeime; dieselben werden bei der Vorbereitung der Körner für das Vermahlen auf mechanische Weise von letzteren abgetrennt. An den so gewonnenen Weizenkeimen haften freilich stets Teile des Mehlkörpers an, wie sich durch mikroskopische Untersuchung leicht feststellen lässt; auch sind ihnen meist Unreinigkeiten anderer Art beigemengt.

Bei Ausführung einer Untersuchung über die löslichen Kohlenhydrate solcher Weizenkeime machten wir nebenbei die Beobachtung, dass ein daraus dargestellter wässriger Extrakt mit Phosphorwolframsäure einen relativ starken Niederschlag gab, aus welchem leicht organische Basen isoliert werden konnten. Dass diese organischen Basen nicht aus den an den Keimen festsitzenden Teilen des Mehlkörpers stammten, liess sich leicht konstatieren, indem wir zum Vergleich weisses Weizenmehl untersuchten; ein daraus dargestellter Extrakt gab bei gleicher Behandlung mit Phosphorwolframsäure nur einen äusserst schwachen, erst beim Stehen sich bildenden Niederschlag. konnten wir nachweisen, dass die Basen nicht aus den im Produkt sich vorfindenden Unreinigkeiten anderer Art stammten. Denn als wir ein kleines Quantum der Keime durch Auslesen so weit als irgend möglich von den Beimengungen befreiten und sodann in der oben beschriebenen Weise behandelten. resultierte wieder ein Extrakt, der mit Phosphorwolframsäure einen relativ starken, an organischen Basen reichen Niederschlag gab.

Die von uns verwendeten Weizenkeime erhielten wir von der Firma J. Maggi im Kemptthal. Sie konnten als ein relativ reines Produkt bezeichnet werden; abgesehen von den an den Keimen festsitzenden Teilen des Mehlkörpers enthielten sie nur ungefähr 5 % Beimengungen. Wir extrahierten diese Keime mit Wasser von 25 % C. Die Extrakte wurden nach Methode III verarbeitet. Wir erhielten dabei Quecksilberdoppelsalze des Cholins und des Betains. Die bei Zerlegung derselben mittelst Schwefelwasserstoffs resultierenden Chlorhydrate wurden durch Behandlung mit kaltem, absolutem Alkohol in der bei den Wicken-Basen beschriebenen Weise getrennt.

Das salzsaure Cholin wurde zunächst in das Platindoppelsalz übergeführt. Letzteres schied sich aus der wässrigen Lösung in Krystallen aus, welche den bei Verarbeitung der Wicken erhaltenen Krystallen von Cholinplatinchlorid vollständig glichen. Das bei Zerlegung dieses Platindoppelsalzes erhaltene Chlorhydrat, welches in zerfliesslichen Nadeln krystallisierte, gab die dem salzsauren Cholin zukommenden Reaktionen (vgl. in betreff derselben S. 37). Endlich wurde noch das Chloraurat dargestellt. Dasselbe glich im Aussehen dem Cholingold-chlorid; die Goldbestimmung gab folgendes Resultat:

0.3071 g Substanz gaben 0.1358 g Au.

Berechnet für C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>NOAuCl<sub>4</sub> Au 44.41

Gefunden
44.22 %

Das salzsaure Betain, welches bei Behandlung der Chlorhydrate mit kaltem, absolutem Alkohol ungelöst blieb, wurde aus Wasser umkrystallisiert. Es schied sich aus der wässrigen Lösung in schönen, durchsichtigen Tafeln aus, welche dem salzsaurem Betain anderer Herkunft vollkommen glichen. Die Analyse gab folgende Resultate:

- 0.3594 g Substanz gaben 30.7 ccm feuchtes Stickstoffgas bei 23°C. und 724,6 mm Quecksilberdruck.
- 0.3324 g Substanz gaben 28.8 ccm feuchtes Stickstoffgas bei 24°C. und 720 mm Quecksilberdruck.
- 3. 0.2172 g Substanz gaben 0.2033 g AgCl

4. 0.2581 ,, ,, 0.2403 ,, ,,

Berechnet für

Berechnet für	Gefunden					
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> HCl	1.	2.	3.	4.		
N 9.13	9.17	9.19		- º/a		
Cl 23.08			23.14	23.31 ,,		

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats gab die dem salzsauren Betain zukommenden Reaktionen. Das Chloraurat der Base, durch Fällen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid dargestellt und aus Wasser unter Goldchlorid-Zusatz umkrystallisiert, bildete glänzende Blättchen, welche gleichzeitig mit einem aus Wicken-Betain dargestellten Präparat des Chloraurats schmolzen. Die Goldbestimmung gab folgendes Resultat:

Die im vorigen mitgeteilten Versuchsergebnisse beweisen, dass die aus den Weizenkeimen dargestellten Basen Cholin und Betain waren.

Die Ausbeute war eine relativ beträchtliche; aus 3 kg Keimen erhielten wir 5—6 g salzsaures Betain, also pro kg fast 2 g (= ca. 1.5 g Betain); die daneben erhaltene Cholinmenge war jedoch bedeutend geringer; sie mag etwa die Hälfte betragen haben.

Wie oben schon erwähnt wurde, haben wir die Basen auch aus Keimen dargestellt, welche durch Auslesen soweit als irgend möglich von den Beimengungen befreit worden waren. In diesem Falle wurden das Cholin und Betain nicht durch analytische Bestimmungen, sondern nur durch ihre Reaktionen idenfiziert.

## F. Cholin aus sog. Erdnusskeimen.

Bekanntlich werden die Erdnüsse (die Früchte von Arachis hypogaea) für die technische Verarbeitung auf Öl in manchen Fabriken dadurch vorbereitet, dass man sie nicht nur entschält, sondern auch von den sog. Keimen befreit; die letzteren bestehen aus denjenigen Teilen des Embryos, welche von den Botanikern als Knöspchen und Würzelchen bezeichnet werden Nachdem wir gefunden hatten, dass die stickstoffhaltigen organischen Basen in den verschiedenen Teilen des Weizenkorns nicht gleichmässig verbreitet sind, sondern sich fast ausschliesslich im Keim vorfinden, erschien es von Interesse, zu untersuchen, ob bei den Samen einer zur Klasse der Leguminosen gehörenden Pflanze zwischen den verschiedenen Teilen des Embryos (Würzelchen und Knöspchen einerseits und Kotyledonen andererseits) bedeutende Unterschiede im Gehalt an solchen Basen sich finden. Bekanntlich gehört die Erdnuss (Arachis hypogaea)

zu der genannten Pflanzenklasse; die in den Fabriken als Abfall gewonnenen sog. Erdnusskeime bilden demnach neben den aus den "entkeimten" Samen dargestellten Erdnusskuchen ein Material, welches sich für Versuche eignet, deren Zweck die Lösung der obigen Frage ist.

Wir erhielten sowohl Erdnusskuchen, die in der erwähnten Weise dargestellt waren, als auch sog. Erdnusskeime in vorzüglicher Qualität1) aus der "Niederländischen Ölfabrik" in Delft. Ungefähr 4 kg der Keime wurden möglichst fein zerkleinert und sodann mit Wasser von 30-35° C. extrahiert. Das Extrakt wurde vom Ungelösten abgegossen, das letztere dann noch einmal mit Wasser behandelt. Die vereinigten Extrakte, welche ziemlich stark getrübt waren, versetzten wir mit Bleiessig, entfernten den starken Niederschlag durch Filtration, befreiten das Filtrat durch Zufügen von Schwefelsäure vom Blei und versetzten es sodann mit Phosphorwolframsäure. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher nach Methode III verarbeitet wurde. Die dabei resultierenden Quecksilberdoppelsalze lieferten ein Chlorhydrat, welches in kaltem, absolutem Alkohol leicht löslich war und sich als salzsaures Cholin erwies. Zur Identifizierung desselben dienten seine Reaktionen, sowie die bei Untersuchung des daraus dargestellten Chloroplatinats erhaltenen Resultate. Das letztere zeigte beim Auskrystallisieren aus wässriger Lösung die gewöhnliche Form des Cholinplatinchlorids; die Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

0.3205 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0.1005 g Pt. Berechnet für  $(C_5H_{14}NO\,Cl)^2Pt\,Cl_4$  Gefunden Pt 31.61 31.36°/0

Der Schmelzpunkt des Chloroplatinats entsprach den oben (auf S. 38) gemachten Angaben.

Die "Erdnusskeime" enthielten also Cholin, und zwar in nicht unbeträchtlicher Quantität. Aber auch ein in der gleichen Weise aus den Erdnusskuchen dargestellter Extrakt gab mit Phosphorwolframsäure einen beträchtlichen Niederschlag, bei dessen Verarbeitung ein in kaltem, absolutem Alkohol lösliches Chlorhydrat, das wahrscheinlich salzsaures Cholin war, erhalten

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die aus dieser Quelle erhaltenen "Erdnusskeime" waren fast völlig frei von Unreinigkeiten.

wurde. Da dasselbe noch unrein war, so wurde es in das Platindoppelsalz übergeführt. Auch das letztere konnte aber nach seinem Aussehen nicht als ein reines Produkt angesehen werden; wir haben es daher nicht zu analytischen Bestimmungen verwendet. Es sei hier bemerkt, dass der Beweis für das Vorhandensein von Cholin in den Erdnusskuchen nicht mehr beigebracht zu werden braucht, da diese Base früher schon durch E. Jahns 1) aus dem genannten Material isoliert worden ist.

Organische Basen fanden sich also sowohl in den sog. Erdnusskeimen, als in den aus "entkeimten" Samen dargestellten Erdnusskuchen vor, und es liess sich aus den von uns erhaltenen Resultaten nicht ersehen, dass der Gehalt daran in den Kuchen geringer war, als in den Keimen.

## G. Cholin aus Sesamkuchen, Kokosnusskuchen und Palmkernkuchen.

Die Kokosnusskuchen, welche wir auf organische Basen untersuchten, erhielten wir von Dinner u. Comp. in Marseille; die Palmkern- und Sesamkuchen entnahmen wir einer hiesigen Handlung. Die letzteren Kuchen waren nach Angabe des Lieferanten bei Verarbeitung der Samen von Sesamum indicum gewonnen worden.

Von den Sesamkuchen haben wir eine Portion mit 90—92 % igem Weingeist, eine andere mit Wasser extrahiert. Der alkoholische Auszug wurde nach Methode I, der wässrige nach Methode III auf Basen untersucht. Die dabei gewonnenen Quecksilberdoppelsalze lieferten bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoffs fast ausschliesslich ein in kaltem, absolutem Alkohol lösliches Chlorhydrat, welches nach seinen Eigenschaften für salzsaures Cholin erklärt werden konnte. Beim Auflösen desselben in dem genannten Lösungsmittel blieb ein sehr geringer Rückstand. Derselbe schloss noch ein Chlorhydrat einer organischen Base ein, welches nach den Reaktionen salzsaures Betain sein konnte; doch war seine Quantität so gering, dass eine sichere Identifizierung nicht möglich war.

Das bei Verarbeitung des alkoholischen Extrakts erhaltene salzsaure Cholin wurde in das Chloroplatinat übergeführt. Letzteres zeigte beim Krystallisieren aus wässriger Lösung die gewöhn-

<sup>1)</sup> Bericht der D. Chem. Gesellschaft, 23, p. 2974.

liche Form des Cholinplatinchlorids. Die Analyse des bei 100-105 getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

1. 0.2725 g Substanz gaben 0.0860 g Pt, 2. 0.2430 , , , 0.0765 , , , Berechnet für (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>NOCl)<sup>2</sup>Pt Cl<sub>4</sub> 1. 2. Pt 31.61 31.56 31.48 %

Das bei Zerlegung des Chloroplatinats mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat gab die Reaktionen des salzsauren Cholins. Das aus dem wässrigen Extrakt der Sesamkuchen erhaltene salzsaure Cholin wurde gleichfalls zunächst in das Chloroplatinat übergeführt. Da letzteres noch nicht ganz rein zu sein schien, so wurde es wieder mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt und das dabei erhaltene Chlorhydrat in das Chloraurat übergeführt. Letzteres wurde aus Wasser umkrystallisiert. In seinem Aussehen stimmte es mit Cholingoldchlorid überein.

Die Analyse des zuerst über Schwefelsäure und dann im Trockenschrank bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

1. 0.4735 g Substanz gaben 0.2105 g Au 2. 0.2800 " " " 0.1250 " " Gefunden C<sub>5</sub> H<sub>14</sub> NO Au Cl<sub>4</sub> 1. 2. Au 44.41 44.46 44.64 %

Das bei Zerlegung des Chloraurats mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat gab die Reaktionen des salzsauren Cholins.

Die Kokosnuss- und die Palmkernkuchen wurden mit Weingeist extrahiert, die Extrakte nach Methode I auf Basen untersucht. Das Resultat war das gleiche, wie bei den Sesamkuchen; es wurde salzsaures Cholin erhalten. Zur Identifizierung des letzteren dienten ausser den Reaktionen die Eigenschaften der daraus dargestellten Platin- und Golddoppelsalze. Die Goldbestimmung in letzterem gab folgende Resultate:

a) Chloraurat der Base aus Kokosnusskuchen: 1. 0.2067 g Substanz gaben 0.0917 g Au 2. 0.1174 " 0.0521 ,, ,, b) Chloraurat der Base aus Palmkernkuchen: 0.1198 g Substanz gaben 0.0534 g Au. Gefunden Berechnet für b CaH14 NO Au Cl 1. 2. An 44.41 44.36 44.47 44.57%

### II. Organische Basen aus Wurzelknollen.

A. Cholin aus Kartoffelknollen.

Kartoffelknollen wurden in Scheiben geschnitten, letztere bei 70—80° im Trockenschrank ausgetrocknet und sodann fein gemahlen. Ungefähr 3 Kilo der lufttrocknen Masse extrahierten wir mit 90—92°/o igem Weingeist und untersuchten den Extrakt nach Methode III. Aus den dabei resultierenden Quecksilberdoppelsalzen wurde nur ein in kaltem, absolutem Alkohol lösliches Chlorhydrat gewonnen, welches sich als salzsaures Cholin erwies. Es wurde in das Chloroplatinat übergeführt. Letzteres zeigte beim Auskrystallisieren aus Wasser die gewöhnliche Form des Cholinplatinchlorids. Die Analyse gab folgende Resultate:

Das bei Zerlegung des Chloroplatinats mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat krystallisierte in zerfliesslichen Nadeln und gab die dem salzsauren Cholin zukommenden Reaktionen.

Eine andere Portion des lufttrocknen Kartoffelpulvers (ebenfalls ca. 3 kg) wurde mit Wasser extrahiert, der Extrakt nach Methode III auf Basen untersucht. Die dabei resultierenden Quecksilberdoppelsalze lieferten in diesem Falle ein Gemenge von zwei Chlorhydraten von denen das eine wiederum salzsaures Cholin war; das zweite, nur in sehr geringer Menge sich vorfindende Chlorhydrat löste sich nicht in kaltem, absolutem Alkohol und liess sich daher leicht vom salzsauren Cholin trennen. Es krystallisierte aus wässriger Lösung in kleinen Prismen, welche sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwierig in heissem 95% igen Weingeist lösten. Dieses Chlorhydrat war zweifellos kein salzsaures Betain; eine genauere Untersuchung desselben liess sich nicht ausführen, da wir es nur in sehr geringer Quantität erhielten.

Das neben diesem Produkt erhaltene salzsaure Cholin wurde in das Chloroplatinat übergeführt. Letzteres krystallisierte aus wässriger Lösung in den gewöhnlichen Formen des Cholinplatinchlorids. Die Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

0.2345 g Substanz, bei 100-105° getrocknet, gaben 0.0740 g Pt.

Berechnet für (C<sub>5</sub> H<sub>14</sub> NO Cl)<sup>3</sup> Pt Cl<sub>4</sub> Pt 31.61

Gefunden 31.56%

Das bei der Zerlegung des Chloroplatinats mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat gab die Reaktionen des salzsauren Cholins.

Wir haben auch noch das Chloraurat der Base dargestellt. Dasselbe glich im Aussehen dem Cholingoldchlorid. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0.3538 g Substanz gaben 0.1567 g Au.

Berechnet für (C<sub>5</sub> H<sub>14</sub> NO Au Cl<sub>4</sub> Au 44.41

Gefunden
44.29 %

Die Ausbeute an Cholin, welche wir bei Verarbeitung der Kartoffelknollen erhielten, war nur eine geringe.

# B. Stachydrin aus den Wurzelknollen von Stachystuberifera. 1)

In einer unter dem Titel "Über einige Bestandteile der Wurzelknollen von Stachys tuberifera" von A. von Planta und E. Schulze in dieser Zeitschrift 2) publizierten Abhandlung ist schon mitgeteilt worden, dass in den genannten Knollen stickstoffhaltige, organische Basen sich vorfinden: auch sind daselbst schon Angaben über die Art und Weise gemacht worden, in welcher man diese Basen aus den Knollen abscheiden kann. Über die Beschaffenheit derselben konnte aber Näheres nicht mitgeteilt werden, weil zur Zeit des Niederschreibens jener Abhandlung eine eingehende Untersuchung dieser Basen, für welche eine beträchtliche Substanzmenge erforderlich war, noch nicht vorlag. Inzwischen ist von A. von Planta und E. Schulze eine solche Untersuchung für diejenige jener Basen ausgeführt worden, welche in grösster Quantität in den Stachysknollen sich findet, nämlich für das Stachydrin; die Ergebnisse dieser Untersuchung sind an anderem Orte<sup>3</sup>) publiziert wurden. Es

<sup>1)</sup> Die Pflanze wird auch als Stachys Sieboldii bezeichnet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bd. 40, p. 277.

<sup>8)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, 26, p. 939, Archiv der Pharmacie, 231, p. 305.

erscheint zweckmässig, die Hauptresultate hier kurz zu reproduzieren, einerseits zur Ergänzung der in der oben zitierten Abhandlung in dieser Zeitschrift gemachten Angaben, andererseits auch desshalb, weil der Verfasser hier einen vollständigen Überblick über die in seinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über die organischen Basen geben möchte.

Man kann das Stachydrin zur Abscheidung bringen, indem man die getrockneten und zerkleinerten Stachvsknollen mit Weingeist extrahiert und den Auszug sodann nach Methode I Die Hauptmenge des für die Untersuchung verwendeten Stachydrins wurde aber in anderer Weise, und zwar folgendermassen, aus den Stachvsknollen dargestellt: Der durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser aus den frischen Knollen gewonnene Saft wurde durch Bleiessig-Zusatz von Eiweissstoffen, organischen Säuren etc. befreit, das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelsäure angesäuert, und nach Entfernung des Bleisulfatniederschlags mit Phosphorwolframsäure versetzt. durch dieses Reagens hervorgebrachten Niederschlag zerlegten wir durch Behandlung mit kalter Kalkmilch, neutralisierten die dabei erhaltene Lösung der freien Basen mit Salzsäure, dunsteten sie sodann im Wasserbade auf ein geringes Volumen ein und fügten nun Goldchlorid in kleinen Anteilen zu. Letzteres brachte zuerst einen dunklen Niederschlag hervor, der durch Filtration beseitigt wurde; auf weiteren Goldchlorid-Zusatz schied sich ein gelbgefärbter Niederschlag aus, welcher abfiltriert, zwischen Fliesspapier abgepresst und sodann mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt wurde. Die vom Schwefelgold abfiltrierte Lösung lieferte beim Verdunsten grosse prismatische Krystalle, welche durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit wurden.

Das so gewonnene Rohprodukt schloss neben salzsaurem Stachydrin noch das Chlorhydrat einer zweiten organischen Base ein, deren Quantität jedoch eine sehr geringe war. Eine Trennung liess sich bewerkstelligen, indem man die Chlorhydrate in die Chloroplatinate überführte. Das Chloroplatinat des Stachydrins ist nämlich leicht löslich in Wasser und kystallisiert aus der Lösung in grossen, orangeroten Krystallen, während das Chloroplatinat der anderen Base kleine, in Wasser schwer lösliche Krystalle bildet. Eine Trennung der beiden Doppelsalze bietet daher keine Schwierigkeiten dar.

Das durch Umkrystallisieren gereinigte Stachydrinplatinchlorid lieferte bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoffs das reine salzsaure Stachydrin. Das letztere ist löslich in Wasser und löst sich auch in kaltem, absolutem Alkohol; es krystallisiert aus diesen Lösungen in luftbeständigen, prismatischen Krystallen. Die bei der Elementaranalyse desselben erhaltenen Resultate entsprechen der Formel C<sub>7</sub> H<sub>18</sub> NO<sub>2</sub> HCl, wie folgende Zusammenstellung zeigt. 1)

Ber	echnet	Ge	funden
C	46.80	46.35	46.10 %
H	7.80	8.24	8.39 ,,
N	7.80	7.98	8.12 ,,
Cl	19.78	19.73	19.67 "
0	17.82		<del>-</del> ,,

Die Elementaranalyse des bei  $100-105^{\circ}$  getrockneten Chloroplatinats führte zu der Formel  $(C_7H_{18}NO_2HCl)^2PtCl_4$ , wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Ber	echnet		Gefunden									
C	24.16	23.88	_	_		%						
H	4.03	4.32	_			"						
$\mathbf{Pt}$	27.94	28.06	28.16	28.11	28.18	"						
N	4.03					,,						
0	9.20				_	"						
Cl	30.64				_	"						

Nach einer durch Herrn Prof. K. von Haushoffer in München ausgeführten krystallographischen Untersuchung krystallisiert das Chloroplatinat des Stachydrins in rhombischen Krystallen (in Betreff der bei den Winkelmessungen erhaltenen Resultate vergl. m. die oben citierten Publikationen). Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, welches bei  $100^{\circ}$  entweicht, gef. 5.0, ber.  $4.9^{\circ}/_{0}$ ).

Das Chloraurat des Stachydrins ist sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Es krystallisiert aus der wässrigen Lösung in kleinen, gelben Prismen. Der Goldgehalt desselben entspricht der Formel C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>, HCl, AuCl<sub>8</sub>, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	В	Berechnet	•	•	Geft	ınden
	A	u 40.75		40.8	37	40.91%

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) In betreff der analytischen Belege vergl. m. die ausführliche Publikation im Archiv der Pharmacie. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der volumetrischen Methode ausgeführt.

Die freie Base, der nach den bei Analyse der Salze erhaltenen Zahlen die Formel  $C_7H_{18}NO_2$  zu geben ist, wurde durch Zerlegung des Chlorhydrats mittelst feuchten Silberoxyds dargestellt. Sie krystallisierte aus Wasser oder aus Weingeist in farblosen Krystallen, welche an der Luft zerflossen. Die wässrige Lösung reagierte neutral.

Im Verhalten gegen die sog. Alkaloidreagentien konnte zwischen dem salzsaurem Stachydrin und dem salzsauren Betain eine Verschiedenheit nicht festgestellt werden. Insbesondere giebt das erstere auch die bisher als charakteristisch für das salzsaure Betain betrachtete Reaktion, welche darin besteht, dass die wässrige Lösung des Chlorhydrats beim Versetzen mit überschüssigem Kaliumquecksilberjodid eine farblose Flüssigkeit giebt, ') aus der beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab kleine gelbe Krystalle sich ausscheiden. Wie oben erwähnt worden ist, giebt aber auch das salzsaure Trigonellin die gleiche Reaktion, so dass die letztere also zweifellos einer Anzahl von organischen Basen zukommt. Das salzsaure Stachydrin kann übrigens wegen seiner Löslichkeit in kaltem, absolutem Alkohol leicht vom salzsaurem Betain, sowohl wie vom salzsaurem Trigonellin unterschieden werden.

Die im vorigen über das Stachydrin gemachten Angaben sind ein Auszug aus den Mitteilungen, welche in der oben citierten ausführlichen Abhandlung über diese Base sich finden. Es können hier jetzt aber auch noch die Resultate mitgeteilt werden, welche bei der nach RAOULT'S Methode mit Hülfe des BECKMANN'schen Apparats ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung des freien Stachydrins erhalten wurden. Es ergaben sich folgende Zahlen: 1)

•
Beobachtete Erniedrigung
des Gefrierpunktes:
0.278 0
0.653 •
1.040 0

Aus diesen Beobachtungsresultaten berechnen sich nach der Formel m =  $\frac{18.9 \times p}{\triangle \times g}$ , in welcher p die Substanzmenge, g die Menge des Wassers,  $\triangle$  die Erniedrigung des Gefrierpunktes

<sup>1)</sup> Die Bestimmungen wurden von Dr. E. Winterstein ausgeführt.

bedeutet, für das Molekulargewicht des Stachydrins folgende Zahlen:

1. 149.8 1. 150.9 3. 151.8 Mittel 150.8

Diesem Ergebnis entspricht die für das Stachydrin aus den Analysen der Salze abgeleitete Formel  $C_7H_{13}NO_2=143.$ <sup>1</sup>) Es kann insbesondere keinem Zweifel unterliegen, dass eine Verdoppelung dieser Formel nicht statthaft ist.

Auf Grund der bei Untersuchung des Stachydrins bis jetzt erhaltenen Resultate kann man diesen Körper für eine dem Betain ähnliche Base erklären. Ausser im Verhalten gegen die sog. Alkaloidreagentien gleicht das Stachydrin dem Betain auch darin, dass es, wie dieses, zerfliessliche Krystalle bildet, welche sich in Wasser zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit lösen. Als ein Homologes des Betains kann man das Stachydrin nicht betrachten. Letzteres würde möglich sein, wenn man dieser Base die Formel C<sub>7</sub> H<sub>15</sub> NO<sub>2</sub> geben könnte. Dieser Formel entspricht aber mehr Wasserstoff, als bei den Analysen gefunden wurde; man müsste also, um jene Formel geben zu können, die Annahme machen, dass bei der Analyse der Salze der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden worden wäre, während man bekanntlich in der Regel etwas zu viel Wasserstoff findet.

Über die als Begleiter des Stachydrins in dem Saft der Stachysknollen sich findende organische Base können nähere Angaben bis jetzt nicht gemacht werden, da dieselbe nur in so geringer Quantität vorhanden war, dass ein zur Ausführung einer Analyse hinreichendes Präparat derselben bisher nicht gewonnen werden konnte.

Ob im Saft der Stachysknollen auch Cholin sich vorfindet, ist unentschieden. Falls dasselbe vorhanden war, so musste es in Form seines Chlorhydrats in die Mutterlauge übergehen, welche beim Auskrystallisieren der Chlorhydrate der Basen übrig blieb (vergl. o.). Letztere wurden nicht untersucht.

 $<sup>^1)</sup>$  Bekanntlich wird es als eine genügende Übereinstimmung betrachtet, wenn die nach dieser Methode für das Molekulargewicht gefundenen Zahlen mit den berechneten bis auf ca. 10  $^0/_{\rm 0}$  übereinstimmen.

#### III. Organische Basen aus Keimpflanzen.

A. Cholin aus den etiolierten Keimpflanzen von Lupinus luteus, Lupinus albus, Soja hispida und Cucurbita pepo.

Über die Abscheidung von Cholin aus den etiolierten Keimpflanzen von Lupinus luteus, Soja hispida und Cucurbita pepo sind vom Verfasser früher schon Mitteilungen gemacht worden. 1) Als Material für die Darstellung des Cholins dienten die Axenorgane der genannten Keimpflanzen, bei den Soja-Keimlingen auch die Kotyledonen. Diese Objekte wurden mit Weingeist extrahiert, die Extrakte nach einem Verfahren verarbeitet, welches mit dem in dieser Abhandlung als Methode I bezeichneten im wesentlichen übereinstimmt. 2) Das Cholin wurde durch die Reaktionen des Chlorhydrats und durch die Analyse des Chloraurats, sowie durch eine auf die Bitte des Verfassers von Herrn Dr. C. Schall ausgeführte krystallographische Untersuchung eines Chloroplatinat-Präparats 3) identificiert.

Wir haben später einen alkoholischen Auszug aus den Axenorganen 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—3 wöchentlicher Keimpflanzen von Lupinus luteus auch nach der Methode III auf organische Basen untersucht. Der in heissem Wasser lösliche Teil der dabei gewonnenen Quecksilberdoppelsalze lieferte bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoffs fast ausschliesslich ein in kaltem, absolutem Alkohol lösliches Chlorhydrat, welches die Eigenschaften des salzsauren Cholins besass; doch blieb beim Auflösen desselben in dem genannten Lösungsmittel eine sehr geringe Quantität eines Chlorhydrats zurück, welches nach seinen Reaktionen salzsaures Betain sein konnte; zur sicheren Entscheidung der Identitätsfrage hätte es einer grösseren Substanzmenge bedurft.

In diesem Falle wurde auch der Rückstand untersucht, welcher bei Behandlung der aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Quecksilberdoppelsalze mit heissem Wasser in be-

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 11, p. 365 und 12, p. 411.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Eine nur unwesentliche Verschiedenheit lag darin, dass die Extrakte zunächst zur Gewinnung von Amidosäuren benutzt und dass nur die Mutterlaugen von letzteren auf organische Basen verarbeitet wurden.

<sup>8)</sup> Die Ergebnisse dieser krystallographischen Untersuchung sind in der Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 12, p. 413 mitgeteilt.

trächtlicher Menge zurückblieb. Derselbe wurde in Wasser aufgerührt und mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt, die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Lösung sodann eingedunstet. Es resultierte eine Flüssigkeit, welche mit Phosphorwolframsäure, 1) Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Jod-Jodkalium und Pikrinsäure Fällungen gab. Sie besass einen bitteren Geschmack. Vermutlich schloss sie ein Alkaloid ein.

Beträchtliche Schwierigkeiten stellten sich dem Nachweis von Cholin in den 10-11 tägigen Keimpflanzen von Lupinus albus entgegen. Als wir einen alkoholischen Extrakt aus den Axenorganen dieser Keimpflanzen nach Methode I verarbeiteten und die dabei gewonnenen Quecksilberdoppelsalze aus Wasser umkrystallisierten, resultierte ein Produkt, welches zweifellos ein Gemenge mehrerer Doppelsalze war. Das eine derselben glich im Aussehen dem Quecksilberdoppelsalz des Cholins; ein anderes schied sich aus der wässrigen Lösung als eine lockere, anscheinend fein krystallinische Substanz ab. Eine Trennung derselben durch fraktionierte Krystallisation gelang nicht; auch die Trennung der bezüglichen Chlorhydrate schien Schwierigkeiten zu haben. Für den Nachweis des Cholins benutzten wir schliesslich nur den aus dem alkoholischen Extrakt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zuletzt ausgeschiedenen Teil der Quecksilberdoppelsalze, welcher relativ reich an Cholin zu sein schien. Wir krystallisierten denselben aus Wasser um und befreiten die Krystalle der Cholinverbindung soweit wie möglich durch Schlämmen von dem anderen Doppelsalz; dann wurde erstere noch einmal durch Umkrystallisieren gereinigt und hierauf mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt. Das dabei resultierende Chlorhydrat lieferte ein Chloroplatinat, welches beim Krystallisieren aus wässriger Lösung die gewöhnliche Form des Cholinplatinchlorids zeigte. Das bezügliche Chloraurat, das im Aussehen dem Cholingoldchlorid glich, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

 $0.2050~{\rm g}$  Substanz, über Schwefelsäure und sodann noch bei  $95\,^0$  getrocknet, gaben  $0.0905~{\rm g}$  Au.

Berechnet für C<sub>5</sub> H<sub>14</sub> NO Au Cl<sub>4</sub> Au 44.41

Gefunden  $44.15^{0}/_{0}$ 

Das Chlorhydrat gab die Reaktionen des salzsauren Cholins.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Fällung trat erst nach dem Ansäuern der Flüssigkeit ein.

B. Arginin aus den etiolierten Keimpflanzen von Lupinus luteus und Cucurbita pepo.

Über diese stickstoffreiche Base, welche sich in den etiolierten Keimpflanzen von Lupinus luteus in sehr beträchtlicher, in denjenigen von Cucurbita pepo in geringer Menge findet, sind schon vor einer Reihe von Jahren von E. Steiger und E. Schulze<sup>1</sup>) ausführliche Mitteilungen gemacht worden. Dem Arginin ist auf Grund der Resultate, welche bei der Analyse seines Chlorhydrats, Nitrats und Pikrats, sowie seiner Verbindungen mit Kupfernitrat und Kupfersulfat erhalten wurden, die Formel C<sub>6</sub> H<sub>14</sub> N<sub>4</sub> O<sub>2</sub> beigelegt worden. Beim Erhitzen mit Barytwasser liefert es nach den Versuchen von E. Schulze und A. Likiernik<sup>2</sup>) neben anderen Produkten Harnstoff.

An dieser Stelle sollen nur über die zweckmässigste Darstellungsweise des Arginins und über sein physiologisches Verhalten noch Mitteilungen gemacht werden. Man kann zur Abscheidung des Arginins sich der Methode II bedienen; und zwar verfährt man am besten in folgender Weise: Die getrockneten und gepulverten Kotyledonen 2-3 wöchentlicher etiolierter Keimpflanzen von Lupinus luteus wurden in der Wärme mit einer nicht zu grossen Quantität von 95 % igem Weingeist extrahiert. Der Extrakt wird beseitigt; den mit etwas kaltem Weingeist ausgewaschenen und darauf getrockneten Rückstand extrahiert man in der Wärme mit Wasser. Der filtrierte Auszug wird mit etwas Gerbsäure, dann mit Bleiessig in schwachem Überschuss versetzt. Dem Filtrat vom Bleiniederschlag fügt man etwas Schwefelsäure zu und versetzt es, nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bleisulfats, mit Phosphorwolframsäure, so lange durch dieses Reagens ein sofort sich ausscheidender käsiger Niederschlag hervorgebracht wird. Diesen Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit 5 % iger Schwefelsäure aus; hierauf befreit man ihn durch Pressen zwischen Fliesspapier soweit als möglich von der aufgesogenen Flüssigkeit. Sodann wird er innig mit kalter Kalkmilch unter Zusatz von etwas Barytwasser<sup>8</sup>) vermischt; da das Gemisch sich erwärmt,

Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 11, S. 43.
 Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, 24, p. 2701.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Dieser Zusatz hat nur den Zweck, die noch vorhandenen Schwefelsäurereste in eine ganz unlösliche Verbindung überzuführen.

so empfiehlt es sich, das Gefäss mit Wasser zu kühlen. Kalkmilch muss selbstverständlich im Überschuss angewendet werden. Die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrierte Flüssigkeit wird zur Ausfällung des überschüssigen Kalkhydrats mit Kohlensäure behandelt und sodann filtriert; hierauf neutralisiert man sie mit Salpetersäure und dunstet sie im Wasserbade ein. Da sie während des Eindunstens wieder alkalische Reaktion annimmt, so muss man zur Neutralisation von Zeit zu Zeit noch einige Tropfen verdünnte Salpetersäure zufügen. Aus der zum dünnen Sirup eingedunsteten Flüssigkeit scheidet sich das Argininnitrat in feinen Krystallen aus, meistens in so reichlicher Menge, dass ein Krystallbrei entsteht. Man befreit die Krystalle durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge: aus letzterer lässt sich durch weiteres Eindunsten oder auch durch Versetzen mit Weingeist noch eine geringe Quantität des Nitrats gewinnen. Das in dieser Weise dargestellte Rohprodukt, welches noch Verunreinigungen, darunter auch etwas anorganische Substanz, enthält, wird nun in Wasser gelöst, die Lösung in der Wärme mit Kupferoxydhydrat gesättigt. Aus der tiefblauen Flüssigkeit krystallisiert das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Arginin-Kupfernitrat =  $(C_0 H_{14} N_4 O_8)^2 Cu(NO_8)^2 + 3 H_8 O$  in reichlicher Menge aus. Dasselbe wird durch Waschen mit etwas kaltem Wasser und darauf folgendes Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und sodann noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoffs liefert es neben Schwefelkupfer das reine Argininnitrat.

Die Ausbeute an Argininnitrat, welche wir bei diesem Verfahren erhielten, war eine sehr beträchtliche; sie betrug bis zu 8% der Trockensubstanz des Untersuchungsmaterials (gewogen als Rohprodukt).

Wenn man die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-Niederschlags mittelst Kalkmilch erhaltene Lösung mit Salzsäure neutralisiert und sodann zum Sirup eindunstet, so scheidet sich aus letzterem salzsaures Arginin in Krystallen aus. Doch ist es zweckmässiger, das Arginin in Form seines Nitrats zur Abscheidung zu bringen, weil das letztere Salz in Wasser schwerer löslich ist, als das Chlorhydrat, und sich ausserdem durch Überführung in die erwähnte Kupferverbindung leicht reinigen lässt. Zwar lässt sich auch aus dem Chlorhydrat eine

Kupferverbindung darstellen, indem man seine wässrige Lösung in der Wärme mit Kupferoxydhydrat sättigt; diese Verbindung ist aber leicht löslich in Wasser.

Der Gefälligkeit des Herrn Professor Dr. Schmiedeberg in Strassburg verdanken wir Versuche über das physiologische Verhalten des Arginins im Tierkörper. Aus diesen Versuchen, für welche ein von uns dargestelltes, durch Umkrystallisieren gereinigtes Präparat von salzsaurem Arginin¹) verwendet wurde, ergab sich, dass die genannte Base im Tierkörper ohne Wirksamkeit ist.

Es darf als interessant bezeichnet werden, dass eine Base, welche vor kurzem von G. S. Hedin<sup>2</sup>) unter den durch Kochen mit Salzsäure erhaltenen Spaltungsprodukten der Hornsubstanz aufgefunden wurde, wahrscheinlich mit dem Arginin identisch ist. Bestätigt sich diese Annahme, so ist damit eine neue Stütze für die vom Referenten ausgesprochene Ansicht gewonnen, dass man das Arginin als ein im Keimungsvorgang bei der Spaltung von Proteïnstoffen entstandenes Produkt zu betrachten hat.

## C. Guanidin, Cholin und Betain aus den etiolierten Keimlingen von Vicia sativa.

Die Versuche, welche zum Nachweis von Guanidin, Cholin und Betain in den etiolierten Keimpflanzen von Vicia sativa führten, sind vom Referenten schon in einer früher publizierten Abhandlung<sup>3</sup>) beschrieben worden. Auf diese Abhandlung ist hinsichtlich der Art und Weise, in welcher die Identifizierung der genannten Basen erfolgte, zu verweisen; an dieser Stelle sollen nur noch einige Angaben über die Darstellung der Basen aus den genannten Keimpflanzen gemacht werden. Die Abscheidung des Guanidins geschah, unter Verwendung eines alkoholischen Keimpflanzen - Extrakts, nach Methode II, und zwar wurde die bei Zerlegung des Phosphor-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zur Darstellung dieses Präparats wurde reines Argininnitrat in Wasser gelöst, die Lösung mit Phosphorwolframsäure versetzt, der dadurch hervorgebrachte Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Kalkmilch zerlegt, die so erhaltene Argininlösung mit Salzsäure neutralisiert und zur Krystallisation verdunstet.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. physiolog Chemie, 20, p. 186.

S) Ebendaselbst, 17, p. 193.
Versuchs-Stationen. XLVI.

wolframsäure-Niederschlags mittelst kalter Kalkmilch erhaltene Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisiert und hierauf langsam zum Sirup eingedunstet; nach einiger Zeit krystallisierte Guanidinnitrat heraus. Die Mutterlauge wurde in Weingeist aufgenommen und mit alkoholischer Quecksilberchlorid-Solution versetzt. Die bald sich ausscheidenden Quecksilberdoppelsalze lieferten bei der Zerlegung Cholin und Betain. Noch besser gelang in einem anderen Fall die Abscheidung des Guanidins, indem man zunächst Cholin und Betain in Form ihrer Quecksilberdoppelsalze sich ausscheiden liess, die von letzteren abgegossene Mutterlauge, durch Eindunsten vom Weingeist, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreite und sodann mit Phosphorwolframsäure versetzte: der durch dieses Reagens erzeugte Niederschlag wurde durch kalte Kalkmilch zerlegt, die dabei erhaltene Lösung der freien Basen mit Salpetersäure neutralisiert und hierauf eingedunstet: es krystallisierte dann bald Guanidinnitrat heraus.

Die Ausbeute an Guanidin war nur gering; bei Abscheidung des letzteren nach dem ersten Verfahren mussten ungefähr 3 kg lufttrockne Keimlinge verarbeitet werden, um 1 g Guanidinnitrat zu erhalten. Doch war die im ganzen vorhandene Guanidinmenge ohne Zweifel grösser, als dieser Ausbeute entspricht, wie u. a. auch daraus hervorgeht, dass nach dem zweiten Verfahren mehr Guanidinnitrat erhalten wurde. Die Ausbeute an Cholin (berechnet aus der Quantität des erhaltenen Cholinplatinchlorids) betrug ungefähr 0.6 g pro kg der lufttrocknen Keimlinge; ungefähr ebenso gross war die Ausbeute an Betain.

#### D. Cholin und Betain aus Malzkeimen.

Nachdem wir gefunden hatten, dass sowohl in manchen etiolierten Keimpflanzen, als auch im ruhenden Keim des Weizenkorns stickstoffhaltige organische Basen sich finden, schien es angezeigt, auch die bekanntlich als Futtermittel verwendeten Malzkeime auf solche Basen zu untersuchen.

Die Malzkeime wurden uns in sehr guter Qualität von einer hiesigen Brauerei geliefert. Dieselben wurden zunächst mit 90 % igem Weingeist extrahiert, der Extrakt nach Methode I verarbeitet. Der Isolierung der organischen Basen auf diesem Wege stellten sich aber Schwierigkeiten entgegen; es resultierten Quecksilberdoppelsalze, welche sehr unrein zu sein schienen,

und auch aus der bei Zerlegung derselben mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltenen Flüssigkeit liessen sich gut krystallisierte Platindoppelsalze nicht darstellen; gesetzt also, dass hier organische Basen sich vorfanden, was nach den Resultaten der später beschriebenen Versuche anzunehmen ist, so waren dieselben doch durch andere Substanzen so stark verunreinigt, dass ihre Isolierung nicht gelang.

Ein besseres Resultat ergab sich, als wir den Extrakt nicht nach Methode I, sondern nach Methode III verarbeiteten; es resultierten nun gut krystallisierte Quecksilberdoppelsalze, aus denen Cholin und Betain sich gewinnen liessen. Weitere Versuche zeigten, dass man für die Darstellung dieser Basen auch einen mit Wasser bei einer Temperatur von ca. 50° C. aus den Malzkeimen dargestellten Auszug verwenden kann. Derselbe wurde nach Methode III verarbeitet. Eine Unbequemlichkeit bestand in diesem Falle nur darin, dass dieser Auszug auch nach dem Versetzen mit Gerbsäure und Bleiessig sehr schlecht filtrierte.

Die bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltenen Chlorhydrate des Cholins und Betains wurden durch Behandlung mit kaltem, absolutem Alkohol getrennt. Das salzsaure Cholin wurde zunächst in das Platindoppelsalz übergeführt. Letzteres schien nicht völlig rein zu sein, denn beim Behandeln der Krystalle mit kaltem Wasser blieb eine, freilich nur geringe, Menge einer in Wasser ziemlich schwer löslichen, nur schwach gelb gefärbten Substanz zurück. Zur Reinigung behandelten wir daher das Salz mit heissem, verdünntem Weingeist, dunsteten die filtrierte Lösung im Wasserbade ein und krystallisierten den Verdampfungsrückstand aus Wasser um. Das Chloroplatinat krystallisierte nun bei langsamem Verdunnsten seiner wässrigen Lösung in orangeroten Tafeln, die im Aussehen mit dem Cholinplatinchlorid anderer Herkunft völlig übereinstimmten; aus heissem, verdünntem Weingeist schied es sich beim Erkalten in Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop das Aussehen von Oktaedern zeigten (wie früher schon erwähnt worden ist, vermag das Cholinplatinchlorid auch in dieser Form zu krystallisieren). Das bei Zerlegung des Chloroplatinats erhaltene Chlorhydrat krystallisierte in zerfliesslichen Nadeln und war leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol; es gab die dem salzsauren Cholin zukommenden Reaktionen. Das daraus dargestellte Chloraurat war schwer löslich in Wasser und besass das Aussehen des Cholingoldchlorids. Die Goldbestimmung gab ein Resultat, welches der Formel des Cholingoldchlorids =  $C_5H_{14}NOAuCl_4$  entspricht:

0.3247 g Substanz gaben 0.1489 g Au.

Berechnet Gefunden
Au 44.41 44.32 %

Das neben dem salzsauren Cholin erhaltene salzsaure Betain wurde aus Wasser umkrystallisiert. Es schied sich in schönen, durchsichtigen Tafeln aus. Der Gefälligkeit des Herrn Professor K. von Haushoffer in München verdanken wir eine Messung derselben, deren Resultate mit den früher von P. Groth<sup>1</sup>) und von C. Schall<sup>2</sup>) für das salzsaure Betain erhaltenen Ergebnissen übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

_	Nach P. Groth	Nach C. SCHALL	Nach K. v. HAUSHOFER
(111): (001)	430 49'	43 0 51'	43 0 54 '
(111) : (110)	41 0 58.5	420 1'	42 0 19 4
(100): (001)	83 0 13 4	83 0 13 '	83 0 12 4
(111): (100)	59 ° 22.5 ′	59° 19'	59 ° 26 '
(111) : (010)	57° 5'	57° 47'	
(100) : (110)	51° 37'	51 ° 31 ′	51° 28′
(010) : (110)	380 28'	38 0 27 '	38 ° 10 ′

Sehr charakteristisch ist für diese Krystalle nach der Mitteilung des Herrn Prof. v. Haushoffer der von den früheren Beobachtern nicht angegebene Umstand, dass die Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene ist und dass eine der optischen Axen in der basischen Fläche austritt.

Die Analyse des zuerst über Schwefelsäure und dann in der Wärme getrockneten Chlorhydrats gab Zahlen, welche der Formel des salzsauren Betains entsprechen, wie aus folgenden Angaben zu ersehen ist:

- 0.3494 g Substanz gaben 29.6 ccm feuchtes Stickstoffgas bei 23° und 722 mm Quecksilberdruck,
- 2. 0.1820 g Substanz gaben 0.1695 g AgCl, 3. 0.1590 " " 0.1483 " "

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, 3, p. 157.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 15, p. 146.

Das Salz zeigte gegen die Reagentien das Verhalten des salzsauren Betains.

Aus den im vorigen gemachten Angaben geht hervor, dass die aus den Malzkeimen abgeschiedenen Basen Cholin und Betain waren. Die Ausbeute war nicht gross; sie betrug für das Betain pro kg der lufttrocknen Malzkeime weniger als 0.5 g, für das Cholin etwas mehr.

#### Rückblick auf die Resultate.

Ein Rückblick auf die im vorigen mitgeteilten Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigt, dass wir Cholin aus einer beträchtlichen Anzahl von Objekten abzuscheiden vermochten. nämlich aus den Samen der Wicke (Vicia sativa), der Erbse (Pisum sativum) und des Hanfs (Cannabis sativa), aus Weizenkeimen (von Triticum vulgare) und aus sog. Erdnusskeimen (von Arachis hypogaea), aus Kokosnuss-, Palmkern- und Sesam-Kuchen, aus den Knollen der Kartoffel, aus etiolierten Keimpflanzen der Wicke (Vicia sativa), der gelben und weissen Lupine (Lupinus luteus und albus), der Sojabohne (Soja hispida) und des Kürbis (Cucurbita pepo), endlich auch aus Malzkeimen (Würzelchen der Keimlinge von Hordeum distichum). Das Cholin wurde von Betain begleitet in den Samen der Wicke, in den Weizenkeimen und in den Malzkeimen. Trigonellin oder Methylbetain der Nikotinsäure fand sich in den Samen der Erbse, des Hanfs und des Hafers (Avena). sind ferner in den im vorigen von uns gemachten Mitteilungen noch drei andere aus pflanzlichen Objekten dargestellte Basen erwähnt worden, über welche früher schon ausführliche Mitteilungen gemacht sind, nämlich das Arginin, das Stachydrin und das Guanidin.

Das Cholin ist auch von Anderen mehrfach aus pflanzlichen Objekten dargestellt worden, so z. B. von E. Jahns 1) aus dem Bockshornsamen (von Trigonella foenum grecum), aus dem indischen Hanf (Cannabis), aus den Areca-Nüssen, sowie aus Erdnüssen und Linsen, von R. Böhm 2) aus Baumwollsamenund Bucheckernkuchen, sowie aus einigen Pilzen (Helvella

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, 18, p. 2520, 23, p. 2972 u. 2974.
 Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, 19, p. 60 und 87.

esculenta, Amanita pantherina und Boletus luridus), von P. Griess und G. Harrow 1) aus Hopfen, von H. Kunz 2) aus Atropa belladonna, aus Hyoscyamus und aus der Ipecacuanha-Wurzel, von Brieger 3) aus Mutterkorn. Nach O. E. von Lippmann 4) enthalten auch die Rüben wahrscheinlich Cholin.

Es ist nun aber die Frage zu stellen, ob das Cholin in denjenigen pflanzlichen Objekten, aus welchen man es nach den von uns angewendeten oder nach ähnlichen Methoden abscheiden kann, fertig gebildet vorhanden ist oder ob es erst während der Verarbeitung der Extrakte durch Zerfall einer kompliziert zusammengesetzten Verbindung entsteht.

Bei Erörterung dieser Frage ist zunächst darauf hinzuweisen, dass in den Pflanzen in allgemeiner Verbreitung eine Substanz sich findet, welche bei der Spaltung neben anderen Produkten Cholin liefert; es ist dies das Lecithin. Da dasselbe eine ziemlich leicht zersetzliche Substanz ist, so muss mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass bei der Verarbeitung vegetabilischer Objekte unter gewissen Umständen aus dem Lecithin Cholin abgespalten wird.

Indessen kann doch das Cholin in allen denjenigen Fällen, in welchen wir es in wässrigen Extrakten vorfanden, nicht aus dieser Quelle hervorgegangen sein, denn bekanntlich ist das Lecithin unlöslich in Wasser und kann daher in einem durch Filtration geklärten wässrigen Extrakt sich nicht vorfinden.

Anders ist die Sachlage, wenn man das Cholin aus weingeistigen Pflanzenextrakten darstellt, denn in letztere geht auch das Lecithin ein. Indessen könnte eine Abspaltung von Cholin aus Lecithin doch nur während der Darstellung der weingeistigen Extrakte oder während des Eindampfens der letzteren stattgefunden haben; denn die durch Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Wasser erhaltenen und durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten klaren Flüssigkeiten, aus denen das Cholin und die übrigen Basen gewonnen wurden, konnten kein Lecithin enthalten. Dass aber jene Operationen eine Spaltung des Lecithins zur Folge hatten, ist von vornherein für unwahr-

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, 18, p. 717.

<sup>2)</sup> Archiv für Pharmacie, 223, p. 701, 25, Heft 11.

Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 11, p. 184.
 Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, 20, p. 3208.

scheinlich zu erklären. Allerdings besitzen die weingeistigen Extrakte fast ausnahmslos saure Reaktion, bedingt durch einen Gehalt an organischen Säuren, aber ihre Acidität ist doch nur gering. Nun weiss man aber durch neuere Untersuchungen, dass das Lecithin zwar durch Alkalien sehr leicht zersetzt wird, aber eine ziemlich grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren besitzt. Gilson¹) hat gezeigt, dass der genannte Körper beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure sich nur langsam zerlegt; Brieger ²) fand, dass man mit konzentrierter Salzsäure erhitzen muss, um aus lecithinreichen Organen, z. B. aus Gehirn, Cholin abzuspalten.

In Übereinstimmung mit der Annahme, dass auch das aus weingeistigen Extrakten erhaltene Cholin nicht durch Zersetzung von Lecithin entstanden war, steht auch das Resultat eines schon vor längerer Zeit vom Verfasser 3) beschriebenen Versuchs. Bei Ausführung desselben wurden gepulverte Erbsensamen bei einer Temperatur von 60-70 mit Weingeist unter Zusatz von etwas Calciumkarbonat extrahiert, das filtrierte Extrakt in gelinder Wärme (ca. 50°) eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit Wasser behandelt und die durch Bleiessigzusatz geklärte und hierauf filtrierte Lösung auf organische Basen untersucht. Auch in diesem Falle wurde Cholin erhalten, obwohl unter den obwaltenden Versuchsbedingungen eine Zersetzung von Lecithin kaum stattfinden konnte. Denn nach den vom Verfasser und A. Likiernik ausgeführten Versuchen kann man ja aus jenem Verdampfungsrückstand Lecithin darstellen; es ist daher nicht anzunehmen, dass es sich bei der Darstellung und beim Eindunsten der Extrakte unter den angegebenen Versuchsbedingungen zersetzt. Allerdings war die Cholinausbeute in dem oben beschriebenen Versuch anscheinend etwas geringer, als nach dem gewöhnlich von uns angewendeten Verfahren. Doch ist auf diesen Umstand kein Gewicht zu legen. Denn auch abgesehen davon, dass man nicht genau die gleiche Ausbeute erhalten wird, wenn man ein Objekt nach einem und demselben Verfahren auf Cholin verarbeitet, kann es auch nicht auffallen, dass man bei Behandlung der gepulverten Erbsen mit Weingeist bei 60-70° etwas weniger Cholin in Lösung bringt, als beim Auskochen der gleichen Samen mit Weingeist.

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 12, p. 585.

<sup>2)</sup> BRIEGER, über Ptomaine, II, p. 55.

<sup>5)</sup> Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 15, p. 156.

Zur Stütze der im vorigen ausgesprochenen Anschauung. dass man das aus den Extrakten erhaltene Cholin im allgemeinen nicht als ein während der Verarbeitung der Extrakte aus Lecithin entstandenes Produkt zu betrachten hat, lassen sich auch noch einige andere Thatsachen anführen. Da das Lecithin in den Pflanzen in allgemeiner Verbreitung vorkommt, so müsste man das Cholin, falls dasselbe schon während der Darstellung und während des Eindampfens der Extrakte aus dem Lecithin abgespalten würde, in allen pflanzlichen Objekten, insbesondere in allen Samen, vorfinden. Dies ist aber nicht der Fall. fand z. B. E. Jahns 1) in einem Muster von Erbsensamen kein Cholin. In einem von uns untersuchten Muster von Wickensamen fand sich nur eine äusserst geringe Cholinmenge, obwohl wir einen weingeistigen Extrakt aus diesen Samen nach dem Verfahren untersuchten, welches bei einem anderen Wickensamen-Muster eine nicht unbeträchtliche Cholin-Ausbeute lieferte (vgl. o.). Es müsste ferner, wenn die oben ausgesprochene Anschauung nicht richtig wäre, ein weingeistiger Extrakt bei der Verarbeitung stets mehr Cholin liefern, als ein aus dem gleichen Material dargestellter Wasserextrakt. In unseren Versuchen konnte solches aber nicht beobachtet werden.

Auf Grund der im vorigen gemachten Darlegungen glauben wir annehmen zu müssen, dass die bei der Abscheidung der Basen von uns in Anwendung gebrachten Operationen eine Abspaltung von Cholin aus dem Lecithin nicht zur Folge hatten. Da nun ausser dem Lecithin ein Pflanzenbestandteil, welcher bei der Spaltung Cholin liefert, bis jetzt nicht bekannt ist und da auch im Falle der Existenz eines solchen Bestandteils es doch für fraglich erklärt werden müsste, ob derselbe bei den oben erwähnten Operationen sich zersetzt, so hat man bis auf Weiteres anzunehmen, dass das Cholin in den Objekten, in welchen wir es nachgewiesen haben, schon präformiert war. <sup>3</sup>)

Das Betain, welches wir aus drei Objekten isolieren konnten, ist bekanntlich in den Stengeln und Blättern von Lycium barbarum und in den fleischigen Wurzeln der Rübe (beta vulgaris)

<sup>1)</sup> Archiv der Pharmacie, 3. Reihe, 25, p. 985.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>) Ob vielleicht bei einigen Objekten die Cholin-Ausbeute sich dadurch vergrössert hat, dass während der Verarbeitung derselben ein geringer Teil des Lecithins sich unter Cholin-Abspaltung zersetzte, ist eine Frage, welche zur Zeit nicht mit Sicherheit beantwortet werden kann.

entdeckt worden; 1) es wurde ferner von Ritthausen und Weger 2) in den Samen der Baumwollstaude (Gossypium), von E. Jahns 3) in den Samen von Artemisia Cina und von A. Halpern 4) in denen von Chenopodium album gefunden. Auch isolierte W. Schütte 5) Betain aus den Blättern von Solanum tuberosum.

In welcher Form das Betain sich in den Pflanzen vorfindet, das ist eine Frage, welche bald nach der Entdeckung dieser Base einer Diskussion unterworfen wurde. Scheibler und Liebreich?) sprachen die Vermutung aus, dass sowohl in den Rüben wie in der Rübenmelasse das Betain nicht frei oder in Form von Salzen, sondern in festerer Verbindung, ähnlich wie das Cholin im Lecithin, enthalten sei. Liebbeich stützte sich dabei auf die Resultate einiger mit Melasse von ihm ausgeführter Versuche. Als er die mit Salzsäure angesäuerte Melasse mit Goldchlorid versetzte, erhielt er einen Niederschlag, welcher sich in gut ausgebildete Krystalle überführen liess. Bei Zerlegung derselben mittelst Schwefelwasserstoffs resultierte eine beim Eindunsten sich zersetzende Lösung, welche direkt sehr wenig salzsaures Betain lieferte, eine grössere Menge dieses Salzes liess sich erst gewinnen als jene Lösung mit Salzsäure eingedampft worden war. Ferner erhielt Liebreich nur eine sehr geringe Menge von Betain, als er die zuvor alkalisch gemachte Melasse mit Weingeist extrahierte. Nach Ritthausen und Weger (loc. cit.) ist vielleicht auch in den Baumwollsamen das Betain nicht fertig gebildet.

Gilt das Gleiche auch für die Objekte, aus denen wir Betain abzuscheiden vermochten? Bei Erörterung dieser Frage ist zunächst darauf aufmerksam zu machen, dass wir aus den wässrigen, durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten und sodann

Journ. f. prakt. Chem., N. F. 20, p. 32. Als Material für die Darstellung dienten Baumwollsamen-Kuchen.

8) Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, 25, p. 1493.

<sup>1)</sup> Die von Marmé und Husemann aus Lycium barbarum dargestellte Base wurde als Lycin bezeichnet, bis sich ihre Identität mit dem etwas später von Scheißlag in den Rüben aufgefundenen Betain herausstellte.

<sup>4)</sup> Berichte aus dem physiologischen Laboratorium und der Versuchsanstalt des landwirtschaftlichen Instituts der Universität Halle, XI. Heft, pag. 75.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Archiv für Pharmacie 229, p. 492.

<sup>6)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, 3, p. 159.

<sup>7)</sup> Ebendaselbst, p. 161.

mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Extrakten aus Weizenkeimen und aus Malzkeimen das Betain durch Phosphorwolframsäure direkt ausfällen konnten 1) und dass bei Zerlegung der dabei erhaltenen Niederschläge keine Agentien angewendet wurden, von denen man annehmen könnte, dass sie eine komplexe Verbindung unter Abspaltung von Betain zu zersetzen vermögen. Es ist daher weit wahrscheinlicher, dass in den genannten Objekten das Betain fertig gebildet war, als dass es erst während der Verarbeitung der Extrakte durch Spaltung eines komplexen Körpers entstand.

Ob bei den Wickensamen, aus denen wir gleichfalls Betain abgeschieden haben, die Sachlage genau die gleiche war, müssen wir dahingestellt sein lassen. Der Verfasser hat früher schon<sup>2</sup>) einen Versuch beschrieben, aus welchem hervorzugehen schien, dass die Betain-Ausbeute aus den Wickensamen sich stark erniedrigt, wenn man die Extrakte vor dem Eindunsten möglichst genau neutralisiert, so dass also eine Einwirkung von Säuren auf die Extraktbestandteile fast völlig vermieden wird - eine Erscheinung, welche man als übereinstimmend mit den von Lieb-REICH an der Rübenmelasse gemachten Erfahrungen betrachten könnte. Dem Verfasser sind aber später Zweifel an der Beweiskraft dieses Versuchs aufgestiegen. Bei Ausführung desselben wurde nämlich die Mutterlauge nicht untersucht, welche nach dem Auskrystallisieren der Quecksilberdoppelsalze des Cholins und Betains übrig blieb; später gemachte Erfahrungen haben aber gezeigt, dass diese Mutterlauge zuweilen noch ziemlich viel Betain einschliesst (indem vielleicht mehrere, in der Löslichkeit nicht übereinstimmende Quecksilberdoppelsalze des Betains existieren. 8)

Es sei übrigens noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Annahme, "es könne bei der Verarbeitung von Pflanzenextrakten durch Spaltung eines komplexen Körpers Betain entstehen" des sicheren Bodens solange entbehrt, als die Existenz eines solchen Pflanzenbestandteils nicht nachgewiesen ist.

<sup>1)</sup> Es war nicht erforderlich, für die Ausfällung der Basen die mit Phosphorwolframsäure versetzten Flüssigkeiten längere Zeit stehen zu lassen; die Niederschläge entstanden sofort.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Man vergl. Zeitschr. f. physiolog. Chem., Bd. 15, p. 159.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Doch ist es auch denkbar, dass den in der alkoholischen Flüssigkeit sich ausscheidenden Quecksilberdoppelsalzen etwas salzsaures Betain beigemengt war.

Das Trigonellin ist ausser in den Samenarten, aus denen wir es isolieren konnten, bis jetzt nur in einem Objekt nachgewiesen worden, nämlich in den Samen von Trigonella foenum graecum, aus denen der Entdecker dieser Base, E. Jahns, es dargestellt hat.

Nur einer von den Basen, auf welche unsere Mitteilungen sich beziehen, kann auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse "Wirksamkeit im Tierkörper" zugeschrieben werden, nämlich dem Cholin. Bekanntlich kommt dem letzteren nach den neueren Untersuchungen ziemlich starke Giftwirkung zu,¹) obwohl es früher für eine indifferente Substanz gehalten wurde. Das Betain, das Trigonellin²) und das Arginin besitzen dagegen eine Wirksamkeit solcher Art nicht; das Stachydrin ist bis jetzt zwar noch nicht darauf geprüft worden, doch ist zu vermuten, dass diese, dem Betain sehr ähnliche Base nicht schädlich wirkt.

Es ist nun zu fragen, ob irgend eines der von uns untersuchten Objekte einen so beträchtlichen Cholingehalt besass. dass es bei der Verfütterung giftig wirken konnte. Diese Frage darf verneint werden. Die grösste Cholin-Ausbeute, welche wir aus einem der als Futtermittel Verwendung findenden Objekte erhielten, betrug ungefähr 0.5 g pro kg; meistens aber war die Ausbeute beträchtlich geringer. Wenn nun auch die im ganzen vorhandene Cholinmenge selbstverständlich in jedem Falle grösser war, als die von uns erhaltene Ausbeute, so ist doch nicht anzunehmen, dass sie eine gefahrbringende Höhe Denn nach Brieger's Untersuchungen<sup>2</sup>) muss man erreichte. das Cholin in relativ grossen Gaben anwenden, um überhaupt eine Giftwirkung hervorzubringen. So musste z. B. beinahe 0.1 g salzsaures Cholin hypodermatisch eingeführt werden, um bei 1 kg Kaninchen den gleichen Effekt hervorzubringen, wie man ihn nach der subkutanen Einverleibung von 0.005 g salzsauren Neurins auftreten sah, und die tötliche Dose für 1 kg Kaninchen betrug vom salzsauren Cholin nicht weniger als 0.5 g.

Wenn aber auch die von uns untersuchten Futtermittel nur einen so geringen Gehalt an Cholin besassen, dass letzteres eine giftige Wirkung nicht hervorbringen konnte, so ist doch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) E. Jahns Archiv für Pharmacie, 3. Reihe, 25, p. 985, giebt an, dass das Trigonellin eine bemerkenswerte Wirksamkeit im Tierkörper nicht zu besitzen scheint.

<sup>2)</sup> Brieger, über Ptomaine, I, p. 38—39.

andererseits denkbar, dass gewisse "Nebenwirkungen" der Futtermittel¹) auf den Cholingehalt zurückzuführen sind.²) Auch ist es möglich, dass in einzelnen Futtermittelsorten so viel Cholin sich vorfindet, dass dieselben schädlich wirken. Ein Fall solcher Art scheint schon vorzuliegen. Die Baumwollsamenkuchen, in denen R. Böhm (l. c.) Cholin vorfand, wurden von diesem Forscher desshalb in Untersuchung genommen, weil sie bei der Verfütterung an landwirtschaftliche Nutztiere schädlich gewirkt hatten, und es sind bis jetzt keine Zweifel daran geäussert worden, dass die schädliche Wirkung in diesem Falle auf den ziemlich beträchtlichen Cholingehalt zurückzuführen war.

In den von uns untersuchten etiolierten Keimpflanzen war der Gehalt an Cholin allem Anschein nach grösser als in den Samen. Allerdings sind nur in einem Falle, nämlich bei den Wicken, sowohl die etiolierten Keimlinge als die Samen, aus denen diese Keimlinge erhalten waren, auf Cholin untersucht worden. Hier aber zeigte sich ein bedeutender Unterschied; die ungekeimten Samen lieferten nur eine äusserst geringe, die etiolierten Keimlinge dagegen eine ziemlich beträchtliche Cholinausbeute. 3) Die Annahme, dass während der Keimung die Cholinmenge sich vermehrt hatte, muss daher als eine berechtigte angesehen werden. Eine solche Vermehrung ist auch leicht erklärlich. Denn während der unter Lichtabschluss erfolgenden Entwicklung der Leguminosenkeimlinge verringert sich in letzteren der Gehalt an Lecithin; 4) es muss aber für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass bei der Spaltung des Lecithins in den Keimlingen Cholin sich bildet.

Bemerkenswert ist es, dass beim Weizenkorn eine Lokalisierung der stickstoffhaltigen organischen Basen (Cholin und Betain) im Keim von uns nachgewiesen werden konnte; der Mehlkörper schien keine nachweisbaren Mengen solcher Basen zu enthalten. Da man nun vermuten darf, dass alle im

<sup>1)</sup> Man vergl. das darüber in der Einleitung Gesagte.

<sup>2)</sup> Ob etwa solche Nebenwirkungen auch den ungiftigen Basen (Trigonellin, Betain etc.) zu kommen, ist zur Zeit als ungewiss zu bezeichnen.

 <sup>8)</sup> Man vergl. Zeitschr. f. physiolog. Chem., 17, p. 207.
 4) Man vergl. die in der vorigen Anmerkung citierte Abhandlung, sowie diese Zeitschrift, 36, p. 417. Bei einem fettreichen Samen (Helianthus annuus) konnte S. Frankfurt (diese Zeitschrift, 43, p. 145) eine Abnahme des Lecithins während der unter Lichtabschluss vorgehenden Keimung nicht konstatieren.

Keime abgelagerten reaktionsfähigen Stoffe in den Keimpflanzen früher oder später gewisse Zwecke zu erfüllen haben, so wird wohl auch das Vorhandensein jener organischen Basen im Keim nicht bedeutungslos sein.

Es ist schliesslich noch darauf aufmerksam zu machen, dass die von uns untersuchten Objekte neben den zur Abscheidung gebrachten stickstoffhaltigen, organischen Basen noch andere enthalten haben können. Wie aus den bei der Beschreibung der Untersuchungsmethoden von uns gemachten Angaben zu ersehen ist, beziehen sich unsere Untersuchungen nur auf diejenigen Basen, welche durch Wasser oder Weingeist, also durch neutra le Lösungsmittel, aus den vegetabilischen Substanzen sich ausziehen lassen. Und auch von den in diese Lösungen eingehenden Basen sind einige, so z. B. diejenigen, welche zur Gruppe der Nuclein-Basen gehören, im vorliegenden Falle nicht von uns berücksichtigt worden. Wenn Basen der letzteren Gruppe in den von uns dargestellten Extrakten sich vorfanden, so gingen sie bei der Reindarstellung des Cholins, des Betains und der übrigen im vorigen genannten Basen nach den von uns beschriebenen Methoden in die Nebenprodukte über und wurden nicht weiter untersucht.

Was insbesondere die von uns untersuchten Keimpflanzen betrifft, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sie neben den von uns isolierten Basen noch andere enthielten. Bei Verarbeitung der Keimpflanzenextrakte wurden in mehreren Fällen ausser den von uns beschriebenen Produkten noch andere erhalten, welche nach ihren Eigenschaften für organische Basen erklärt werden konnten; doch war die Quantität, in welcher wir sie erhielten, so gering, dass eine nähere Untersuchung derselben bis jetzt nicht ausgeführt werden konnte.

## Adolf von Planta †.

(Nachruf von Prof. Dr. Ernst Schulze in Zürich.)

Am 25. Februar d. J. starb in Zürich im 75. Lebensjahre Dr. phil. Adolf von Planta-Reichen au, ein Mann von den trefflichsten Charaktereigenschaften, ein auch jenseits der Grenzen seines Heimatlandes bekannter Forscher. Einer alten Adelsfamilie Graubündens entsprossen und in der glücklichen Lage, bei Gestaltung seines Lebens seinen Neigungen folgen zu können, hat er nie eine öffentliche Stellung zu erlangen gesucht, aber aus reinstem Interesse für die Wissenschaft bis in sein letztes Lebensjahr sich mit chemischen Forschungen beschäftigt. Es ziemt sich wohl, ihm in dieser Zeitschrift, der er eine Reihe wertvoller Beiträge geliefert hat, ein Blatt der Erinnerung zu widmen.

Geboren am 13. Mai 1820, erhielt A. v. Planta den Schulunterricht in Schnepfenthal in Thüringen und in Zürich; dann studierte er in Berlin, Heidelberg und Giessen Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Aus dem Giessener Laboratorium, das damals unter Liebigs und Wills Leitung stand, stammen die ersten von ihm publizierten Arbeiten, deren Gegenstand einige Alkaloide bilden.¹) Den Doktorgrad erwarb er

sich 1845 in Heidelberg.

Nach Beendigung seines Studiums machte er weite Reisen, die ihn bis in den Orient führten. Um Einblick in die Agrikulturchemie zu erhalten, ging er 1850 noch zu Mulder in Utrecht zu Anderson in Edinburg. Nach Hause zurückgekehrt, richtete er sich in Reichenau ein chemisches Laboratorium ein und machte sich nun den Interessen seines Heimatkantons dienstbar. Er untersuchte die Mineralwässer Graubündens, und zwar die Heilquellen von St. Moritz, Alvenen, Tiefenkasten, Solis, Tarasp, Bormio, St. Bernardin und Rothen-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) A. von Planta, über die Zusammensetzung einiger natürlich vorkommenden Salzbasen, Ann. Chem. Pharm., 74, p. 245; A. v. Planta und W. Wallace, über das Apiin, ebendaselbst, p. 262; eine später publizierte Arbeit handelt vom Bebeerin (ebendaselbst, 77, p. 333).

brunnen, sowie auch die Therme von Ragaz-Pfäffers im Kanton St. Gallen. 1) Auch untersuchte er die in Graubündens Bergen einheimische Iva-Pflanze (Achillea moschata) auf ihre Bitterstoffe, 2)

Da der junge Forscher für sich allein diese Arbeiten nicht so rasch zu fördern vermochte, als es ihm lieb war, so bat er Liebig, ihm einen seiner Schüler als Hilfe zu senden. Dies geschah denn auch; und kein Geringerer, als der jetzt in weitesten Kreisen bekannte Geheimrat A. Kekulé in Bonn ist es gewesen, welcher damals eine Zeit lang an den Untersuchungen A. v. Plantas sich beteiligte. Eine Frucht der gemeinsamen Arbeit war die Analyse der Heilquellen von St. Moritz, 3) sowie eine Abhandlung "Zur Kenntnis einiger flüchtiger Basen". 4)

In den später folgenden Jahren finden wir A. v. Planta nur in den Sommermonaten in Reichenau, während des Winters dagegen in Stuttgart, später in München, seit 1880 aber in Zürich. Bestimmend wirkte dabei wohl der Umstand, dass A. v. Planta sich in wissenschaftlicher Hinsicht in Reichenau isoliert fühlte, während er in den genannten Städten an die dort vorhandenen Hochschulen sich anlehnen konnte.

In die Zeit seines Stuttgarter Aufenthalts fällt die im Laboratorium der Akademie Hohenheim ausgeführte Untersuchung über die Nolla-Schiefer in ihrer landwirtschaftlichen Bedeutung.5) Die Nolla ist ein aus enger Schlucht hervorbrechender Gebirgsstrom, der sich bei Thusis in den Hinterrhein ergiesst. Bei Hochwasser führt er grosse Massen eines schwarzen Schlamms mit sich, der durch Zertrümmerung des Schiefergesteins im Nollabett entsteht und später längs der Ufer des Hinterrheins sich ablagert. A. v. Planta zeigte durch seine Untersuchung, dass dieser Schlamm einen beträchtlichen Gehalt an mineralischen Pflanzennährstoffen (Phosphorsäure, Alkalien etc.) besitzt und daher ein wertvolles Material für die Bodenbildung ist.

Bald aber sehen wir unseren Forscher, einem Wunsche LIEBIGS folgend, mit seinen Arbeiten auf ein Gebiet übergehen,

<sup>1)</sup> Z. T. sind die Mineralwasser-Analysen in den Ann. Chem. Pharm., 90, p. 316, 136, p. 145, und 155, p. 161, publiziert worden, z. T. in Broschüren und in den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens.

3) Ann. Chem. Pharm., 155, p. 145.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Ebendaselbst, 90, p. 316.

<sup>4)</sup> Ebendaselbst, 89, p. 129. 5) Diese Zeitschrift, 15, p. 241, sowie Alpwirtschaftl. Monatsblätter, 1872, No. 6.

das vorher von den Chemikern wenig berücksichtigt worden war; es ist dies der Haushalt der Bienen. Die bezüglichen Untersuchungen A. v. Plantas haben allgemeine Anerkennung gefunden; man darf behaupten, dass er sich durch dieselben zu einer Autorität auf dem genannten Gebiete aufgeschwungen hat.

Von den Früchten dieser Arbeiten sind zunächst vier Abhandlungen zu nennen, welche A. v. Planta in Verbindung mit E. Eblenmeyer, in dessen Laboratorium er in München arbeitete, unter dem Titel "Chemische Studien über die Thätigkeit der Bienen" veröffentlicht hat.1) Die beiden Forscher untersuchten zunächst eine Anzahl von Honigsorten verschiedener Herkunft und verschiedenen Alters, wobei ausser den Kohlenhydraten auch Nebenbestandteile (Eiweisssubstanzen, Fett u. s. w.) berücksichtigt wurden, die zwar nur in sehr geringer Quantität sich vorfinden, aber doch nicht ohne Wichtigkeit sind, wenn der Honig zur Nahrung der Bienen dient; sie wiesen ferner im Honig einen geringen Gehalt an Ameisensäure nach, welche hier wohl als Antisepticum dient. Sodann fanden sie, dass der Honig auch ein Ferment enthält, durch welches Rohrzucker invertiert wird. Die Frage nach der Herkunft dieses Ferments gab Veranlassung, auch das Sekret der Speicheldrüsen der Bienen zu untersuchen; dabei zeigte sich, dass man aus diesem Sekret Fermente abscheiden kann, welche nicht nur Rohrzucker zu invertieren, sondern auch Eiweissstoffe zu lösen vermögen. Ferner wurde auch das Wachs einer Untersuchung unterworfen, bei der es sich vorzugsweise wieder darum handelte, seine Nebenbestandteile kennen zu lernen. Endlich wurden Fütterungsversuche mit Bienen ausgeführt, um die damals noch streitige Frage zu entscheiden, ob die Bienen aus Kohlenhydraten Wachs zu produzieren vermögen oder ob sie für diesen Zweck stickstoffhaltiger Substanzen (Eiweisskörper) bedürfen. Die Versuche zeigten, dass die Kohlenhydrate als Material zur Wachsbildung genügen; eine Beteiligung der Eiweisssubstanzen an der Wachsbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

Seit 1880 verlebte A. v. Planta die Winter in Zürich und arbeitete daselbst im agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums. Seine Forschungen betrafen zunächst wieder den Haushalt der Bienen. Um Aufschluss über die chemische Zusammensetzung des für die Bienen als Nährmaterial so wich-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Deutsche Bienenzeitung, 1878, No. 16 u. 17, 1879, No. 12, und 1860, No. 1. Man vergl. auch einen von A. v. Planta auf der Naturforscherversammlung in Bern gehaltenen Vortrag.

tigen Blütenstaubs (Pollen) zu gewinnen, untersuchte er den leicht in grösserer Quantität erhältlichen Pollen der Haselstaude und der Kiefer. 1) Er fand, dass diese Pollenarten grosse Quantitäten von Rohrzucker einschliessen, der sich daraus leicht isolieren lässt. Ferner wurden im Pollen Globuline, Hypoxanthin, Vernin, Fett, Cholesterin, Farbstoffe etc. nachgewiesen. Sodann setzte A. v. Planta die früher schon begonnenen Untersuchungen über den Nektar der Blüten, das Hauptmaterial für die Honigbildung, weiter fort. 2) Das Hauptobjekt bildete dabei der mit grosser Mühe in frischem Zustande beschaffte Nektar der Protea mellifera, einer im Kaplande einheimischen nektarreichen Pflanze.

Den Abschluss der Arbeiten auf diesem Gebiet bilden zwei Abhandlungen über den Futtersaft oder Futterbrei der Bienen.8) Mit diesem Namen bezeichnet man bekanntlich die breiartige Substanz, welche die fütternden Arbeitsbienen in die Zellen der Larven von Königinnen, Drohnen und Arbeiterinnen einlegen. Über die chemische Zusammensetzung des Futterbreis lagen bis dahin nur ganz unzureichende Angaben vor; auch war die Herkunft desselben streitig, indem einige Autoren annahmen, dass er aus dem Chylusmagen der Bienen stamme, während andere die Speicheldrüsen des Kopfes und Thorax als die Ursprungsstelle ansahen. A. v. Planta verschaffte sich mit grosser Mühe und grossen Kosten die zur chemischen Untersuchung erforderlichen Quantitäten des Futterbreis der drei Larvenarten (Königinnen, Drohnen, Arbeiterinnen) und bestimmte darin den Gehalt an Wasser, stickstoffhaltigen Stoffen, Zucker, Fett und Aschenbestandteilen. Es zeigte sich, dass der Futterbrei eine ungleiche Zusammensetzung hat, je nachdem er für die Ernährung von Königinnen-, Drohnen- oder Arbeiterinnen-Larven bestimmt ist, dass aber auch bei den beiden letzten Larvenarten die Zusammensetzung des Futterbreis je nach dem Alter der Larven variiert. Während die Königinnen während der ganzen Dauer ihres Larvenzustands nur fertig

Chemie, 10, p. 326.

3) Über die Zusammensetzung einiger Nektar-Arten, Zeitschrift für

physiolog. Chemie, 10, p. 227.

B) Zeitschrift f. physiol. Chemie, 12, p. 327, und 13, p. 552. Kürzere Mitteilungen über diese, sowie andere den Haushalt der Bienen betreffende Arbeiten finden sich in der Schweiz. Bienenzeitung, Jahrg. 1879—1893.

¹) Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Abhandlungen zu finden: Über die chemische Zusammensetzung des Blütenstaubs der Haselstaude, diese Zeitschrift, 31, p. 97; über die chemische Zusammensetzung des Blütenstaubs der gemeinen Kiefer, ebendaselbst, 32, p. 216; über das Vorkommen von Vernin im Blütenstaub des Hasels und der Kiefer, Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 10, p. 326.

verdautes, aus den besten Materialien hergestelltes Futter in verschwenderischer Menge erhalten, wird den Drohnenlarven nur bis zum vierten Tage fertig verdautes Futter gereicht, von da an wird Pollen und Honig in beträchtlichen Quantitäten zugesetzt; Arbeiterinnenlarven erhalten fertig verdautes Futter ohne Pollenzusatz; aber auch der dieser Larvenart gereichte Futterbrei ist vom vierten Tage an anders zusammengesetzt; er schliesst nämlich eine geringere Menge von stickstoffhaltigen Stoffen (27 % gegen 53 % vorher), dagegen weit mehr Zucker ein; vermutlich wird dieser höhere Zuckergehalt durch einen Honigzusatz hervorgebracht. Überblickt man alle diese Thatsachen, so ergiebt sich die interessante Schlussfolgerung, dass die Bienen dem Futterbrei je nach dem Nährzweck, den derselbe erfüllen soll, eine bestimmte Zusammensetzung geben. Sodann aber sprechen A. v. Plantas Untersuchungen über den Futtersaft auf das Bestimmteste für die Richtigkeit der auch von Schönfeld vertretenen Ansicht, dass der Futtersaft aus dem Chylusmagen und nicht aus den Speicheldrüsen der Bienen stammt.

Auf die im vorigen erwähnten Arbeiten folgten Untersuchungen über die Bestandteile der Wurzelknollen von Stachys tuberifera, die A. v. Planta grösstenteils in Verbindung mit E. Schulze publiziert hat. 1) In den genannten Knollen fand sich ein neues, krystallisierbares Kohlenhydrat, die Stachyose, welche Ähnlichkeit mit der Melitose (Raffinose) besitzt und gleich dieser bei der Inversion ein Gemenge von Traubenzucker, Fruchtzucker und Galaktose liefert; daneben wurden Glutamin, Tyrosin und eine dem Betain ähnliche neue Base, das Stachydrin, gefunden.

Im Herbst 1894 begann A. v. Planta eine neue Arbeit; den Gegenstand derselben bildete ein Bestandteil der Pflanzensamen, der wahrscheinlich das Kalksalz einer sog. gepaarten Phosphorsäure ist. Es war ihm nicht bestimmt, diese Arbeit zu vollenden. Unvollendet blieb auch eine Untersuchung über die Zusammensetzung der Asche des Bienenkörpers.

Mit der Begeisterung für die wissenschaftliche Forschung und dem regsten Arbeitseifer vereinigte A. v. Planta

¹) Es sind hier folgende Abhandlungen zu nennen: Über die Zusammensetzung der Knollen von Stachys tuberifera, diese Zeitschrift, 35, p. 473; über einige Bestandteile der Wurzelknollen von Stachys tuberifera, ebendaselbst, 40, p. 277; über die Bestimmung des Stachyose-Gehalts der Stachysknollen, ebendaselbst, 41, p. 123; über die organischen Basen der Stachysknollen, Archiv der Pharmacie, 231, p. 305 (kürzere Mitteilungen finden sich in den Berichten der D. Chem. Gesellschaft).

noch andere, für den Forscher wertvolle Eigenschaften; er war äusserst sorgfältig und gewissenhaft bei der Ausführung von Analysen und anderen chemischen Arbeiten und besass eine Ausdauer, die ihn niemals ermüden liess, wenn es galt, ein vorgestecktes Ziel zu erreichen; auch wusste er geschickt alles herauszufinden, was geeignet war, seine Arbeiten zu fördern. Jeder Schritt, den er in seinen oft recht mühevollen Untersuchungen vorwärts thun konnte, bereitete ihm die lebhafteste Frende; aber er war völlig frei von einer Überschätzung der gewonnenen Resultate und stets voll warmer Anerkennung für die Leistungen Anderer.

Der von ihm oft ausgesprochene Wunsch, dass es ihm vergönnt sein möge, bis an sein Lebensende thätig sein zu können, ist in Erfüllung gegangen; noch 4 Tage vor seinem Tode hat er in voller Geistesfrische im Laboratorium gearbeitet und noch am Abend dieses letzten Arbeitstages in einem wissenschaftlichen Verein einen Vortrag gehalten. Seine letzte Krankheit war kurz, sein Tod sanft. Möge die Erinnerung an ihn in den Kreisen der Fachgenossen unvergänglich sein!

#### Personal-Notizen.

Am 14. März d. J. starb zu Jena infolge einer Lungenentzündung der Vorstand der landwirtschaftlichen Abteilung der Versuchs-Station an dortiger Universität, Herr Professor Dr. J. Brümmer, im Alter von 44 Jahren.

Am 25. April 1895 ist zu Leutzsch bei Leipzig der ausgezeichnete Agrikulturchemiker und unser treuer Mitarbeiter, Herr Dr. Robert Sachser, Professor an der Universität Leipzig, nach langem, schwerem Leiden verschieden.

Den Vorständen der landwirtschaftlichen Versuchs-Station zu Hildesheim, Herrn Dr. Karl Muller, sowie der agrikultur-botanischen Versuchs-Station zu Breslau, Herrn Dr. Eduard Eidam, wurde der Titel "Professor" verliehen.

# Untersuchungen über die Futtermittel des Handels, veranlasst 1890 auf Grund der Beschlüsse in Bernburg und Bremen

durch den

Verband landwirtschaftl. Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

## XII. Mais und Maisabfälle.

Berichterstatter Dr. WILHELM BERSCH.
(k. k. landwirtschaftlich-chemische Versuchs-Station Wien.)

Der Mais (Zea Mais), auch türkischer Weizen, Welschkorn, türkisches Korn oder Kukurutz genannt, gehört zur Familie der Gramineen und wird in vielem Varietäten und Abarten kultiviert. Als die wichtigsten unter diesen sind der Spelzmais, mit langen, die Körner umhüllenden Spelzen, der Spitzmais, mit spitzigen, gelben oder roten Körnern, der Zuckermais, mit runzeligen, verschieden gefärbten Körnern, der Pferdezahnmais, mit grossen, plattgedrückten, mit kundenförmigen Eindrücken versehenen Körnern, der kleinkörnige Zwerg-, Perl-, Hühner-, Chinesische-, Cinquantino- oder Pignoletto-Mais und der grosskörnige Mais zu erwähnen. Innerhalb der angeführten Unterarten werden wieder viele verschieden benannte Varietäten unterschieden.

Die Heimat der Maispflanze ist Amerika, wo sie, nebst dem Weizen, die wichtigste Kulturpflanze bildet. Von Amerika aus fand der Mais rasche Verbreitung über alle Erdteile, und er gelangt allenthalben, wo es das Klima gestattet, in grösserer oder geringerer Menge zum Anbau.

Am besten gedeiht der Mais in warmen Gegenden, doch gelangt er auch noch an den nördlichsten Grenzen des Weinklimas zur vollen Reife. In Norddeutschland kann er daher meist nur als Grünfutterpflanze angebaut werden, dagegen ist er in südlichen Ländern, wie in Südfrankreich, Italien, Ungarn, Rumänien etc. eine sehr verbreitete Körnerfrucht.

Mit Rücksicht auf seine botanische Stellung gehört der Mais zu den Süssgräsern und zwar zu jenen mit einhäusiger Blüte. Die Staubblüten bilden eine endständige Rispe, die Fruchtblüten befinden sich in den achselständigen Kolben, welche von Blattscheiden umhüllt sind. Bei der grossen Neigung der Maispflanze zur Hybridenbildung entstanden zahlreiche Varietäten, welche allerdings nicht immer beständig sind und sich durch die Grösse und Form der Körner, Art der Entwicklung und insbesondere durch die Länge der Vegetationszeit von einander unterscheiden. Manche derselben erreichen eine Höhe von 1.3 m bei einem Stengeldurchmesser von 5 cm, andere werden nur 0.5 m hoch. Am grössten wird der Pferdezahnmais, der in Amerika eine Höhe von 4.5-6 m bei einem Durchmesser von 5-8 cm erreicht; in den nördlicheren Gegenden Europas erreicht er jedoch in der Regel nur eine Höhe von 1.5-3 m.

Wird Mais ausschliesslich als Grünfutter angebaut, so ist derselbe minder anspruchsvoll an das Klima, er kommt dann auch in feuchten, kühlen und regenreichen Gegenden fort und liefert entsprechende Erträge.

Zum vollen Gedeihen verlangt der Mais einen warmen, kräftigen Boden, er gedeiht in trockenem Klima jedoch ebensogut auf einem mehr gebundenen, als im feuchten und kühlen Klima auf leichterem, sich schnell erwärmenden Boden, welche Bodengattungen er dann besonders bevorzugt.

Als Vorfrucht empfiehlt sich der Anbau von Klee oder Gras, doch kann der Mais auch nach anderen Pflanzen, auf Neubruch und nach sich selbst mit Erfolg gebaut werden. Zur Düngung wird mit grossem Vorteile Stalldünger angewendet, doch ist auch die Verwendung phosphorsäure- und kalireicher Düngemittel zu empfehlen.

Sehr wichtig ist die Vorbereitung des Bodens, welche, um ein gutes Gedeihen herbeizuführen, sehr sorgfältig geschehen muss. Am besten ist es, den Boden schon im Herbste tief aufzupflügen, so dass derselbe im Frühjahre nur mehr mittelst des Exstirpators gelockert zu werden braucht.

Nach Versuchen von Wilhelm beginnt der Mais bei 10.5° C. erst nach 11 Tagen, bei 18.5° jedoch schon nach 3 Tagen zu keimen; bei 4.8° C. keimt er überhaupt nicht. Dieser hohen Keimtemperatur wegen kann der Mais mit Erfolg erst bei einer

mittleren Tagestemperatur von 12,5°C. angebaut werden. Erfolgt das Auflaufen und die Entwicklung der jungen Pflanzen zu langsam, so leiden diese sehr leicht durch Ausfaulen, Verunkrautung und Insektenfrass. Frühreife Sorten sind insbesondere aus Oberitalien, dem österreichischen Küstenlande und aus Südungarn zu beziehen. Die Keimfähigkeit hält sich 3—4 Jahre hindurch unverändert.

Da breitwürfige Saat häufig durch trockene Wirkung leidet, ist die Drillsaat unbedingt vorzuziehen; grosskörnige Sorten werden in einer Reihenweite von 20—45 cm, kleinkörnige von 15—20 cm auf 4—5 cm Tiefe untergebracht.

Der Bedarf an Saatgut beträgt bei enger Drillsaat 2—2.2 hl (150—165 kg), bei weiter Drillsaat 1—1.5 hl (75—112 kg); ein hl Mais wiegt 65—70 kg.

Die Pflege der Maisanpflanzungen hat sich hauptsächlich auf die Fernhaltung von Unkraut und entsprechende Lockerung der Bodenoberfläche zu erstrecken, was durch ein- bis zweimaliges leichtes Hacken zu erreichen ist.

Soll der Mais als Grünfutter verwendet werden, so empfiehlt es sich, denselben schon zu mähen, sobald die Blüten hervorzutreten beginnen; in einem späteren Stadium gemähter Mais ist bedeutent proteïnärmer.

Das Ernteergebnis beträgt an Grünfutter 400—55000 kg, bei Pferdezahnmais sogar 100000 kg und darüber per ha.

An Körnern werden geerntet pro ha:

grosskörniger Mais 30-50 hl oder 2040-3750 kg, kleinkörniger Mais 24-48 hl oder 1680-3840 kg.

Der Strohertrag schwankt bei kleinkörnigen Sorten zwischen 3000—4400, bei grosskörnigen zwischen 2400—3600 kg per ha.

Die Zusammensetzung des Grünmais ist je nach der Sorte, dem Standorte, den Düngungs- und Anbauverhältnissen, insbesondere aber nach dem Zeitpunkte der Ernte eine höchst verschiedene. So konstatierten Hornberger und Raumer durch chemische Untersuchung wachsender Maispflanzen, dass die Zunahme an Pflanzenmasse nach der Blüte weitaus am grössten ist, aber mehrere Wochen vor der Körnerreife ihr Ende erreicht. Die Zunahme der Rohfaser hält gleichen Schritt mit der Produktion an Trockensubstanz. Der Fettgehalt verringert sich bis zum vollendeten Körneransatze und nimmt dann wieder zu. Am meisten Fett enthalten die Körner, am wenigsten

die Spindeln. Die Stengel sind fettärmer, als die Blätter; beide geben schliesslich einen Teil ihres Fettes an die Körner ab. Die stickstofffreien Extraktivstoffe vermehren sich unausgesetzt bis zur Körnerreife, sie finden sich zunächst vorzugsweise in den Stengeln und wandern von hier später in die Körner. Der Gesamtstickstoffgehalt nimmt mit fortschreitender Entwickelung der Pflanze relativ ab. Die Zunahme des Aschengehaltes hält gleichen Schritt mit dem Zuwachs an Trockensubstanz, die Blätter sind am reichsten, die Spindeln am ärmsten an Asche.

#### Grünmais enthält im Mittel:

Wasser							84.0 %
Rohprote							
Rohfett					٠.		0.5 ,,
Stickstof							
Rohfaser							4.7 ,,
Asche							
		•	•			_	100.0 %

Zur Grünfuttergewinnung dient häufig der Pferdezahnmais (Zea Mais leucodon), ferner in Süddeutschland der badische
(Pfälzer) Mais, der italienische Mais und insbesondere verschiedene kleinkörnige, frühreife ungarische Maissorten,
welch' letztere zwar ein geringeres Ernteergebnis, dafür aber
zeitiges und wenig holziges Futter liefern, welches auch reicher
an Nährstoffen sein soll.

Zur Fütterung bestimmter Mais muss vor Beginn des Kolbenansatzes geschnitten werden, da er sonst so stark verholzt, dass er vom Vieh nicht mehr gerne genommen wird. Wird er jedoch zu früh geschnitten, so ist er zu wasserreich, indem junge Maissorten bis zu 90% Wasser enthalten; zur Zeit des Blütenansatzes beträgt jedoch der Wassergehalt in der Regel nur noch 80%.

Der Grünmais wird entweder als solcher verfüttert, auf Dürrheu verarbeitet oder eingesäuert.

Um Maisdürrheu herzustellen, geht man am besten nach dem von Laer empfohlenen Verfahren vor: Man lässt in regelmässigen Abständen von einander je 8—12 Maisstengel auf dem Felde stehen und stellt um dieselben den abgeschnittenen Mais puppenförmig auf. In solchen Puppen bleibt der Mais bis zum Frühjahre stehen; im Innern derselben sollen die Maisblätter sogar ihre grüne Farbe behalten und nur wenig vom Futterwerte einbüssen. — Im Mittel enthält derartiges Maisstroh:

Wasser											$14.50^{0}/_{0}$
											5.52 "
Rohfett											1.47 "
Sticksto	fffr	ei	e ]	Ext	ral	ktiv	rsto	offe			44.37 ,
											29.86 "
											4.28 "
											100 00 0/.

Nach Versuchen von Armsby, Coldwell und Woll verdaute ein Rind von 7.27 kg Maisheu (= 5.26 kg Trockensubstanz) in Prozenten der verzehrten Menge im Mittel von 3 Versuchen:

Trockensub	sta	nz					62.67 %
Rohproteïn							48.33 "
Fett							
Stickstofffre							
Rohfaser							

Die Einsäuerung (Ensilage) des Mais soll nur dann vorgenommen werden, wenn der Mais nicht im grünen Zustande verfüttert oder in Dürrheu übergeführt werden kann; denn wenn sie noch so sorgfältig vorgenommen wird, finden immer grössere oder geringere Verlust hierbei statt. Das einzige Auskunftsmittel bildet sie jedoch, wenn der Grünmais infolge von Herbstfrösten auf dem Felde erfriert. Der auftauende Grünmais geht alsbald in Fäulnis über; er muss daher noch vor dem Auftauen eingesäuert werden. Auch dann, wenn infolge zu feuchter Witterung vom Grünmais nicht mehr getrocknet werden kann, empfiehlt sich die Vornahme der Ensilage.

Nach dem Goffabr'schen Verfahren — dasselbe unterscheidet sich von dem allgemein üblichen hauptsächlich dadurch, dass der auf ca. 1 cm zusammengehäckselte Mais sehr dicht in den Gruben zusammengelegt wird — enthielt eingesäuerter Mais nach Versuchen der landwirtschaftlichen Akademie zu Ungarisch-Altenburg vor und nach der Ensilage, welche 30 Tage dauerte:

						Frischer	Eingesäuerter	Mehr oder
						Grünmais	Grünmais	weniger
						°/o	°/o	°/o
Wasser						76.97	74.48	-2.49
Milchsäure als Essigs	äure	be	rec	hne	t		1.60	+1.60
Flüchtige Säuren .						_	0.22	+0.22
Rohfett						0.88	1.48	+0.60
Rohfaser						6.23	7.21	+0.98
Rohproteïn						2.96	2.65	<b>—</b> 0.31
Rohasche						2.09	2.75	+0.66
Stickstofffreie Extrak	tivsto	offe				10.87	9.61	<b>— 1.26</b>

Es hatten also nicht unbedeutende Verluste durch die Gärung stattgefunden, und waren auch beträchtliche Mengen fixer und flüchtiger Säuren entstanden.

Das von G. Fry angegebene Verfahren der süssen Ensilage wird in der Weise ausgeführt, dass der Mais in Silos gebracht wird, wobei man Sorge trägt, dass er sich in denselben auf etwa 70°C. erhitzt. Hierdurch wird erreicht, dass nur eine Milchsäuregärung eintritt und andere Bakterienarten unterdrückt werden.

Untersuchungen, welche über die Nährstoffverluste und -Veränderungen bei der Bereitung von süssem Pressfutter aus Grünmais seitens der Wiener Versuchs-Station im Jahre 1889 vorgenommen wurden, ergaben folgende Zahlen:

hnitts- rt der rroben tnahme ren- gehalt nzen be	ren- nz bei nahme	I	Durchschnittliche Zusammensetzung der Trocken- substanz in Prozenten											
Durchsel gewich Einzelph bei d. Ent Trock substanz der gal	gubstar der Ent	üchtige Säure	htflüch- e Säure	ohprotein	Rohfett	ohfaser	reie Ex- ktstoffe	орвясре	samt-N	otein-N	Vicht- weiss-N	erdan-	verdan-	
Gramm	0/0	Ē	Nic	<b>8</b>	#	ĕ	A tr	Æ	æ	杠	<b>e</b>	Þă	Bi	

Frischer Grünmais, entnommen im Oktober:

 $1000 \mid 221.1 \mid 22.11 \mid - |1.01| |7.94| |2.10| |32.18| |49.22| |8.56| |1.27| |0.90| |0.37| |0.80| |0.47| |0.90| |0.47| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |0.90| |$ 

Ensilierter Grünmais, Dauer der Ensilage von Oktober bis Mai. 910.7 | 212.3 | 23.3 |0.51 |2.63 |7.81 |2.99 |28.36 |52.90 |7.95 |1.25 |0.76 |0.49 |0.70 |0.55

Im allgemeinen lassen sich die durch diese Versuche gewonnenen Resultate in folgenden Sätzen zusammenfassen:

- 1. durch die Ensilage wurde eine gelungene Konserve von gutem Aussehen sowie angenehmem Geruch und Geschmack erzielt;
- 2. die Verluste an Trockensubstanz waren geringe und vielleicht kaum höher, als bei den besten sonstigen Konservierungsmethoden, wie z. B. beim Heumachen;
- 3. die Zusammensetzung der Trockensubstanz des ensilierten Maises war, von dem Säuregehalte abgesehen, nicht wesentlich verschieden von jener des Grünmaises;
- 4. der Gesamtsäuregehalt, weniger als 1 Prozent der frischen Substanz ausmachend, war ein so geringer, dass er ohne

jede schädliche oder unangenehme Wirkung auf die Tiere blieb;

5. die Konserve wurde von den Tieren begierig und in grossen Mengen ohne Widerwillen aufgenommen, und der hierbei erzielte Nähreffekt war ein vollkommen befriedigender.

Nachdem, wie hieraus hervorgeht, bei geringem Substanzverluste während der Ensilierung eine gute brauchbare Konserve erhalten wurde, die in der Zusammensetzung, der diätetischen Wirkung und dem Nährwerte sich nicht wesentlich von dem ursprünglichen Grünfutter unterschied, so muss der Erfolg einer richtig ausgeführten Ensilierung von Grünmais als ein nach jeder Richtung hin vollkommen befriedigender bezeichnet werden. Damit soll allerdings nicht gesagt sein, dass der Erfolg immer und überall ein gleich günstiger sein muss, im Gegenteile, er wird vielleicht nicht gar zu selten ein minder zufriedenstellender sein, denn der Ensilagemais, mit dem die Versuche angestellt wurden, gehörte thatsächlich zu den besten Silagen, welche zu erzielen sind.

Die Qualität eines Silagefutters hängt im hohem Grade von dem bei der Ensilierung eingehaltenen Verfahren ab. Ein gutes Resultat ist nur dann mit Sicherheit zu erwarten, wenn die Ensilierung mit der nötigen Sachkenntnis und Sorgfalt vorgenommen wird und gleichzeitig auch bereits einige Erfahrungen hierin zu Gebote stehen. Auf das grössere oder geringere Ausmass, in welchem diesen Bedingungen Rechnung getragen wird, lassen sich allein die so ausserordentlich wechselnde Qualität der verschiedenen Silagen und damit zusammenhängend, die oft weit auseinander gehenden Urteile über den Wert der sogenannten süssen Ensilage zurückführen. Dass sich aber bei richtig geleitetem Verfahren eine in jeder Hinsicht befriedigende Futterkonserve herstellen lässt, beweisen die hier mitgeteilten Resultate.

Braunmais, welcher sich als sehr gutes Futtermittel erwies, besass nach J. Mosen folgende Zusammensetzung:

Wasser .										85.56 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Rohproteïn										0.94 ,,
Rohfett .										
Stickstofffre	eie	E	xtr	akt	tivs	tof	fе			7.18 ,,
Rohfaser										5.06
Reinasche										
Sand										

Die Herstellung von Braunmais erfolgt derart, dass man den Grünmais zunächst wenig abwelken lässt, so dass im Maximum ein Viertel des Vegetationswassers verdampft, und denselben hierauf schichtenweise übereinander packt. Die Futtermasse zeigt nach überstandener Selbsterhitzung und Gärung, die je nach dem Wassergehalte und der Aussentemperatur verschieden lange dauert, eine braune Färbung, ist von dichtem festem Gefüge und besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch.

ARMSBY, COLDWELL und Woll untersuchten die Verdaulichkeit von Sauermais beim Rinde und fanden im Mittel von drei Versuchen folgende Zahlen:

Verdaut	von	der	verzehrten	Menge	Trockensubstanz 62.33 %	)
"	,,	"	"	"	Rohproteïn 48.33 "	
"	"	,,	,,	"	Fett 84.67 "	
,,	,,	77	,,	77	Stickstofffreie Extraktivstoffe . 68.00 "	
"	,,	"	"	,,	Rohfaser	

Diese und die schon oben (S. 89) angeführten Versuche mit Maisheu wurden mit Maispflanzen, die auf dem gleichem Felde gewachsen waren, und mit dem gleichen Versuchstiere vorgenommen. Es scheint sonach, dass die im Maisheu enthaltene Rohfaser besser, als jene des Sauermaises, ausgenützt wird, während sich die stickstofffreien Extraktivstoffe und das Fett umgekehrt verhalten, so dass die Verdaulichkeit der gesamten organischen Stoffe im Maisheu und Sauermais sich gleich hoch stellt. Dies geht auch aus Versuchen von Woll und Sturtwant hervor, bei welchen neben derselben Menge Kraftfutter (Kleie und Maismehl), einerseits Maisheu, andererseits eine entsprechende Menge Sauermais gefüttert wurde. Es wurde verdaut an

		Trocken- substanz	Roh- proteïn	Rein- proteïn		Stickstofffreien Extraktivst.	Roh- faser	Asche
Mit	Maisheu .	. 61	<b>-</b> 69	58	<b>66</b> ·	68	<b>54</b>	58
	Sauermais	63	70	56	77	72	58	<b>56</b>

Die Körner des Mais dienen entweder direkt oder mit anderen Körnerfrüchten, wie z. B. Gerstenschrot, vermengt, als Futtermittel und bilden ein ausgezeichnetes Mastfutter für Schweine, oder sie werden, um als Nahrungsmittel für Menschen zu dienen, vermahlen, wobei in der Kleie, sowie in den Keimen, ebenfalls wertvolle Futtermittel erhalten werden. Endlich ist noch der Verarbeitung des Mais zu verschiedenen Produkten, als Spiritus, Stärke, Zucker, ferner seiner Verwendung in der

Bierbrauerei zu gedenken. Die sich hierbei ergebenden Abfälle finden ebenfalls als Futtermittel Verwendung.

Die Zusammensetzung der Maiskörner schwankt je nach der Varietät und der Kulturbedingungen innerhalb weiter Grenzen. Im lufttrockenem Zustande enthalten verschiedene Maisarten:

	1	11	111	IV	v	VI
Wasser	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35
Rohproteïn	9.42	8.84	10.26	10.17	11.43	9.36
Rohfett	4.13	5.80	3.84	4.78	7.79	4.96
Stickstofff.Extraktivst.	69.37	65.79	<b>67.72</b>	<b>68.63</b>	<b>62:76</b>	68.65
Rohfaser	2.34	4.16	2.88	1.67	2.86	2.21
Asche	1.39	2.06	1.95	1.40	1.81	1.47

I Mais aus dem südöstlichen, II aus dem südwestlichen Europa, III Italienischer Mais, IV Amerikanischer Mais (Flint-Corn), V Amerikanischer Zuckermais, VI Amerikanischer Pferdezahnmais.

In diesen, dem Werke von Dietrich und König entnommenen Mittelzahlen ist als Wassergehalt die sich hierfür ergebende Durchschnittszahl  $(13.35\,^{\circ}/_{\circ})$  aus 137 Analysen von Mais verschiedener Herkunft angenommen. Die wirklichen Wassergehalte betrugen:

Ī			J		(19	Analysen)	14.53 %
					(8	,, )	
Ш					(24		13.13 "
					(80		10.02 ,,
					(27		8.70 ,,
					(149		10.14 .,

Die stickstoffhaltige Substanz des Maiskornes besteht zum grössten Teile aus Pflanzenfibrin, welches demselben auch die hornartige Beschaffenheit verleiht; neben diesem ist in geringer Menge, etwa 1.5—2.0 Prozent, Albumin und etwas Legumin vorhanden. Mucedin und Gliadin, somit auch der sogenannte Kleber fehlen vollständig. Das in den Maiskörnern enthaltene Fett enthält viel Glycerin, unter den Fettsäuren ist die Ölsäure in grösserer Menge vorhanden. Dementsprechend ist das aus Mais dargestellte Öl — in Frankreich, Österreich und Nordamerika wird dasselbe fabrikmässig gewonnen — sehr dünnflüssig. Auch Cholesterin ist im Maisfette enthalten, Soxhlet fand von dieser Substanz 3.31 Prozent. Neben dem Stärkemehl, welches die Hauptmenge der im Mais enthaltenen stickstofffreien Extraktivstoffe bildet, ist auch Zucker (im Mittel

etwa 5 Prozent), sowie Gummi und Dextrin (im Mittel etwa 2 Prozent) vorhanden. Windisch wies ferner auch noch die Anwesenheit von Milchsäure in den Maiskörnern nach.

Das Maiskorn ist von einer harten, hornartigen Schale umgeben, welche vorwiegend aus Cellulose besteht und sehr reich an Asche ist. Es bestand ursprünglich die Ansicht, dass dieser Schale wegen Maiskörner nur ein sehr schwer verdauliches Futtermittel bilden. Nach Versuchen von E. Wolff ergaben sich jedoch folgende Zahlen.

Verdaulichkeit in Prozenten:

	Schafe	Pferde	Schweine		
Stickstoffhaltige Substanz .	· 78.5	77.6	8488,	Mittel	85.5
Rohfett · · · · · · · ·	· 84.6	63.0	76—77,	"	76.1
Stickstofffreie Extraktivstoffe	• 91.3	93.9	93—96,	,,	94.6

Der Mais ist somit relativ leicht verdaulich und wird in grossen Mengen insbesondere zur Schweinemast verwendet. Am besten wird er in diesem Falle in gekochtem und geschrotenem Zustande ausgenützt, besonders wenn ein proteïnreiches Beifutter verabreicht wird, was in Anbetracht der Armut des Maises an stickstoffhaltiger Substanz immer empfehlenswert erscheint. In Ungarn wird er im Gemenge mit Gerstenschrot zur Schweinemast verwendet. Auch für Zugpferde bildet er ein schätzenswertes Kraftfuttermittel und zugleich einen Ersatz für den meistens im Verhältnisse viel teuereren Hafer.

Eine andere Form der Verwendung des Maises zur Fütterung, insbesondere für Pferde, welche jedoch nur in ganz geringem Umfange Anwendung findet, besteht darin, dass die Maiskörner nicht von den Kolben getrennt, "abgerebelt," sondern mit diesen geschroten werden. Solches Körner-Kolbenschrot enthielt nach zwei, in der Münchener landwirtschaftlichen Central-Versuchs-Station angeführten Analysen:

											C	in	quantino-Mais	Ungarischer Mais
Wasser .							•					•	12.1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11.0 º/ <sub>0</sub>
Rohproteïn	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	8.2 "	7.7 "
Rohfett .	•	•	•	•	•	•	•	•	٠	٠	•	•	3.9 "	3.9 "
Stärke • •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	49.6 "	50.8 "
Sonstige sti	ck	st	ff	fre	ie	E	xtı	ak	ti	vst	tof	fe	17.6 ,,	18.8 "
Rohfaser .	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	7.2 ,,	6.3 "
Asche · ·	•	٠	•	•	•	٠	•	٠	•	•	•	•	1.4 "	1.5 "
			_		_		_		-					

Auch die nach der Entfernung der Körner verbleibenden Kolbenspindeln des Maises — auch Strünke oder Gröbse

genannt — können, sofern sie nicht als Heizmaterial Verwendung finden, zu Fütterungszwecken dienen. Sie enthalten:

```
85.6—88.5 %, im Mittel 87.2 % Trockensubstanz,
1.2—4.3 ,, ,, 2.9 ,, Rohproteïn,
0.1—0.7 ,, ,, 0.5 ,, Rohfett,
36.4—47.6 ,, ,, ,, 43.9 ,, stickstofffreie Extraktivstoffe,
35.1—43.8 ,, ,, ,, 38.3 ,, Rohfaser,
1.6 ,, Asche.
```

Sie sind also mit Bezug auf den Gehalt an Rohproteïn den geringwertigen Getreidestrohsorten ähnlich, jedoch fettärmer, als diese, dafür aber reicher an stickstofffreien Extraktivstoffen und ärmer an Rohfaser, so dass sie bezüglich ihrer Verdaulichkeit dem Roggen- und Gerstenstroh mittlerer Qualität kaum nachstehen werden. Sie werden entweder im zerkleinerten Zustande, oder aber gedämpft oder eingesäuert verfüttert. Eine besondere Bedeutung als Futtermittel werden sie jedoch niemals erlangen, trotzdem sie schon wiederholt und immer auf's neue zu diesem Zwecke angepriesen wurden.

Die Gedeihlichkeit des Körnermaises kann eventuell auch durch Pilzkrankheiten beeinträchtigt werden, welche jedoch selten in grösserer Ausdehnung vorkommen. Von diesen ist der Mais- oder Beulenbrand (Ustilago Maydis) und, falls die Körner mit den Kolben, oder letztere allein verfüttert werden, der an der Kolbenspindel vorkommende Ustilago Fischeri zu nennen. Auch schimmeliger Mais ist nur mit grosser Vorsicht, am besten nach vorhergehendem Dämpfen, zu ver-Gerade derartiger Mais ist als die Ursache der besonders in Oberitalien häufig auftretenden Pellagra anzusehen, und da es Lombroso gelang, aus derartigem verschimmeltem Mais auf den Organismus schädlich wirkende Substanzen zu isolieren, ist es durchaus nicht ausgeschlossen, dass solcher Mais auch dem Tierkörper schädlich sein wird. Nach J. Kühn kommt auch Mutterkorn auf dem Mais vor, doch nur in sehr beschränktem Masse, und ist auch bis nun von einer durch dasselbe bedingten schädlichen Wirkung bei Maisfütterung nichts bekannt geworden. Auch Maisschrot, welches sich bei der Aufbewahrung erwärmt hat, ist zur Fütterung nicht zu verwenden, denn selbst wenn es noch nicht stark dumpfig oder wahrnehmbar schimmelig geworden ist, pflegt es doch häufig schädliche Wirkungen zu äussern. Derartigen Erwärmungen kann bis zu einem gewissen

Grade vorgebeugt werden, indem man das zu verfütternde Maisschrot mit dem dazu gehörigen Häcksel und Hafer gemischt aufschüttet. Sehr wesentlich ist es ferner, dass Maishaufen häufig umgeschaufelt werden, um der Erhitzung zu begegnen.

Die Maiskörner finden, sofern sie nicht im ganzen oder geschroten verfüttert werden, zur Herstellung von Mehl und Gries (Polentagries), ferner zur Darstellung von Stärke, Spiritus, Bier und Zucker, endlich die Maiskeime auch zur Ölgewinnung Anwendung. Bei allen diesen Verwendungsarten ergeben sich Abfälle, welche zweckmässig zur Fütterung verwendet werden können.

Als Abfälle der Maismüllerei werden sowohl Maiskleie, als auch Maismehl gewonnen. Die Maiskleie, welche hauptsächlich aus den Schalen und Keimen besteht, welch' ersteren jedoch noch bedeutende Mengen des Endospermes anhaften — dasselbe kann, da es innig mit dem Hüllkörper verwachsen ist, nur unvollständig von diesen getrennt werden — enthält im Mittel:

13.79 % Wasser, 8.96 ,, Rohproteïn, 3.84 ,, Rohfett, 67.05 ,, stickstofffreie Extraktivstoffe, 4.01 ,, Rohfaser, 2.35 ,, Asche.

Das Maismehl bildet die minderwertigen Abfälle der Maisvermahlung, besteht teilweise jedoch auch aus den aus der Maiskleie absiebbaren feineren Anteilen, also vorwiegend aus Teilen des Endospermes. Dementsprechend enthält es auch weniger Fett und Rohfaser, als die Kleie, dagegen mehr stickstofffreie Extraktivstoffe, hauptsächlich Stärke. Maismehl zeigt folgende Zusammensetzung:

```
84.6—92.6 %, im Mittel 86.8 % Trockensubstanz,
7.2—10.0 ,, ,, ,, 8.8 ,, Rohproteïn,
0.6—3.9 ,, ,, ,, 2.4 ,, Rohfett,
66.4—77.6 ,, ,, ,, 72.3 ,, stickstofffreie Extraktivstoffe,
0.6—4.0 ,, ,, ,, Asche.
```

Nach dem Verfahren der Sheppards Corn Malting Company wird der Mais in abweichender Weise in Mehl und Kleie getrennt. Die Körner werden zunächst oberflächlich zerkleinert, hierauf angefeuchtet und in einem rotierenden Dämpfer mit Dampf von 105—110°C. gedämpft. Hierdurch verkleistert

die Stärke vollständig; es wird jedoch auch der Zusammenhang zwischen der Schale und dem Endosperm gelockert. Wird nun das auf die angegebene Weise erhaltene Produkt noch zwischen Mühlsteinen, welche sehr enge gestellt sind, bei hoher Umdrehungsgeschwindigkeit durchgeführt, so wird die Schale nebst dem Keime vollständig abgestossen und als Kleie gewonnen. Der Mehlkörper wird ausgequetscht und verlässt die Mühle in Form feiner Nudeln, deren Wassergehalt infolge der während der Vermahlung erzeugten hohen Temperatur 10 % niemals übersteigt. Um sie in Mehl überzuführen, werden sie auf einer gewöhnlichen Mahlvorrichtung nochmals vermahlen und durch Siebe gesichtet. Der Sichtabfall wird der Kleie beigemengt.

Dieses Maismehl, sowie die Maiskleie enthält:

		Mehl	Kleie
		<sup>0</sup> / <sub>0</sub>	º/o
Wasser	.,	9.70	9.76
Eiweiss nach Stutzer		12.13	13.44
Stickstoffsubstanz		0.55	1.06
Rohfett		1.19	8.99
Stärke		55.87	43.74
Dextrin, Zucker etc		19.51	18.88
Rohfaser		0.35	2.35
Reinasche		0.55	2.48
Sand		0.05	0.00

Diese Kleie zeichnet sich vornehmlich durch den hohen Fettgehalt aus, da die fettreichen Keime des Maiskornes vollständig in derselben enthalten sind. Die hohen Zahlen für Dextrin zeigen übrigens auch, dass während des Dämpfens und der Vermahlung eine teilweise Dextrinierung stattfindet.

Auch bei der Fabrikation der Maisstärke, welche im grossen insbesondere in Österreich-Ungarn, Frankreich und Nordamerika hergestellt wird, ergeben sich viele als Futtermittel verwertbare Abfälle. Zur Gewinnung der Stärke machen die eingeweichten Maiskörner in grossen Bottichen zunächst einen Gärungsprocess durch, wodurch das Zellgewebe der Körner gelockert wird. Nach der Zerkleinerung der Körner werden sie dann zur Ausscheidung der Stärke auf flachen Sieben mit Wasser geschlemmt. Die feineren Sorten der Maisstärke, welche unter dem Namen Mondamin und Maizena in den Handel kommen, werden ohne Gärung, sondern durch Aufschliessung der Körner mit Natronlauge oder schwefliger Säure gewonnen.

Die Abfälle der Maisstärkefabrikation sind unter dem Namen Maisschlempe und Maistreber bekannt.

Maisschlempe besteht hauptsächlich aus verunreinigter, in Wasser aufgeschlemmter Stärke, und bildet ein sehr nährstoff- und aschearmes Futtermittel. Sie enthält nach einer Analyse der Wiener Versuchs-Station in frischem Zustande:

Wasser .										93.69 %
Rohproteïn	١.									1.92 ,,
Rohfett .										
Rohfaser										0.72 ,,
Stickstofffi	eie	E	xtr	akt	tivs	stof	fе			2.46 ,,
Reinasche										0.29 ,,

Um dieselben in konzentriertere Form zu bringen, wird sie gewöhnlich zunächst abgepresst, in Säcken abtropfen gelassen und schliesslich mittelst hydraulischer Presse so weit als möglich vom Wasser befreit. Die Presskuchen werden in Stücke gebrochen und noch künstlich vollständig getrocknet. Man erhält so ein bei weitem konzentrierteres Futtermittel. Nach Analysen der Wiener Versuchs-Station enthielt derartige getrocknete Maisschlempe:

								I	II
Wasser .								9 17 0/0	8 01 %
Rohproteïn								18.56 ,,	23.86 ,,
Rohfett .								9.53 ,,	10.00 "
Rohfaser .									5.68 ,,
Stickstofffre	eie	E	ctra	ıkt	ivs	tof	ſе	58.87 ,,	51.46 ,,
Reinasche		•						0.56 ,,	0.99 ,,
Sand									

Wird derartige Maisschlempe im ursprünglichen nassen Zustande in reichlicherer Menge verfüttert, so vermag sie, vermöge ihres geringen Gehaltes an anorganischen Bestandteilen, Erkrankungen des Knochengerüstes hervorzurufen. Im getrockneten Zustande bildet sie jedoch gekocht ein sehr gutes Futtermittel zur Schweinemast; es hat dann auch der geringe Aschengehalt keine üblen Folgen, wenn andere aschenreichere Futtermittel verabreicht werden.

Die Maistreber (Maispülpe) besteht aus den ausgelaugten Überresten der Maiskörner (Maisschalen, Reste des Endospermes etc.). Im frischem Zustande enthalten sie ebenfalls über 70 Prozent Wasser, getrocknet liefern sie jedoch auch ein sehr wertvolles Futtermittel, welches sich von der Maisschlempe hauptsächlich durch den höheren Gehalt an Rohfaser unterscheidet. Nach

Untersuchungen der Wiener Versuchs-Station enthielten derartige Maistreber getrocknet:

		1 11	111 17
Wasser		<b>5.48 6.58</b>	8.34 9.59 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Rohproteïn .		15.75 7.69	14.65 20.38 ,,
Rohfett		8.37 11.45	7.25 9.94 ,,
Stickstofffreie	Extraktivstoffe	62.37 59.84	62.57 54.58 ,,
Rohfaser .		7.33 13.50	6.13 4.50 ,,
Asche		0.70 0.98	1.06 1.01 ,,

### Abfälle der Maizenafabrikation enthielten:

	fli	üssiger Rückstand	fester Rückstand
Wasser		86.19	73.78
Rohproteïn .		2.35	2.59
		1.26	2.68
Stickstofffreie	Extraktivstoffe .	8.75	16.36
Rohfaser .		0.97	4.05
Reinasche .		0.48	0.54

Es kommt manchmal vor, dass Schlämpe — Rückstände der Stärkefabrikation — in welcher schon Fäulnisprozesse begonnen haben, getrocknet wird. Die Trockenschlempe besitzt dann wohl ganz das normale Aussehen, entwickelt jedoch beim Einteigen mit Wasser einen widerlichen fäulnisähnlichen Geruch und wird dann von den Tieren nicht genommen. Durch Anrühren einer kleinen Probe mit warmem Wasser kann man sich unschwer von der Qualität des Produktes überzeugen.

Die Maisbranntweinschlempe, wie dieselbe bei der fabriksmässigen Darstellung von Alkohol aus Maiskörnern gewonnen wird, enthält sämtliche in den verarbeiteten Maiskörnern vorkommenden Stoffe, mit Ausnahme des in Alkohol übergeführten Stärkemehles. Durch das Dämpfen der Körner unter Druck erfahren die Eiweisskörper eine teilweise Zersetzung, auch wird ein Teil des Fettes verseift, so dass die Maisschlempe, wie alle Branntweinschlempe, reich an Glycerin ist.

Nach der von Dietrich und König angeführten Analyse enthält Maisschlempe (a), hergestellt aus 450 kg Mais und 172.5 kg Darrmalz im Mittel:

								. а	b
Wasser .								91.13 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	79.15
Rohproteïn									6.59
Rohfett .									2.18
Stickstofffr	eie	E	xtı	rak	tiv	sto:	ffe	4.60 ,,	9.33
Rohfaser .								0.85 ,,	2.48
Asche									0.27

Die Analysen b, ausgeführt an der Wiener Versuchs-Station, zeigten die Zusammensetzung von Roggenmaisschlempen aus Presshefefabriken. Durch Abpressen wurde ein Teil des Wassers entfernt.

Um aus den Spiritusschlämpen konzentriertere und leichter transportierbare Futtermittel herzustellen, wurden verschiedene Verfahren ersonnen, welche sowohl eine Trocknung, als gleichzeitig auch eine Konservierung der Schlempe bezwecken.

Zur Bereitung derartiger Kuchen aus Maistrockenschlempe wird dieselbe zunächst in Filterpressen abgepresst,
nochmals in Wasser aufgerührt und abermals gepresst. Hierauf
wird der Pressrückstand getrocknet und schliesslich mittelst
Spindelpressen in Form flacher Kuchen gebracht. Diese sind
bräunlich gefärbt, hart und trocken, besitzen einen angenehmen
Geruch und werden vom Vieh gern gefressen. Derartige
Maisschlempekuchen — welche jedoch kaum mehr in den
Handel gelangen — französischer Provenienz enthielten:

```
89.5—92.4 %, im Mittel 91.4 % Trockensubstanz,
32.5—43.8 , , , , , 35.7 , Rohproteïn,
10.3—13.5 , , , , 11.9 , Rohfett,
9.8—17.6 , , , , 13.7 , stickstofffreie Extraktivstoffe,
24.7—28.1 , , , , , Asche.
```

Ausser diesen Kuchen kommt auch, insbesondere aus Ungarn, Maistrockenschlempe in den Handel, welche eine spreuartige, bräunlich gefärbte Masse bildet und durch stufenweise Trocknung in eisernen, mit Rührflügeln versehenen Gefässen erzeugt wird, welche direkt von den Feuerungsgasen bestrichen werden. Derartige getrocknete Maisschlempe enthielt nach Analysen der Wiener Versuchs-Station:

```
9.1—13.3 °/<sub>0</sub>, im Mittel 11.3 °/<sub>0</sub> Wasser,

17.2—20.1 ,, ,, 18.3 ,, Rohprotein,

8.2—10.1 ,, ,, 9.3 ,, Rohfett,

53.6—61.4 ,, ,, 56.2 ,, stickstofffreie Extraktivstoffe,

3.2—4.9 ,, ,, 4.0 ,, Rohfaser,

0.8—0.9 ,, ,, ,, 0.8 ,, Asche.
```

E. Pott empfiehlt, an Milchvieh nie mehr als höchstens 30 kg reine Maisschlempe pro Kopf zu verfüttern, da sonst, wenn auch die Milchmenge in keiner Weise beeinflusst wird, doch die resultierende Butter sehr weich und schmierig ausfällt. Man kann dem jedoch, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, durch Beigabe von Futtermitteln, welche eine harte Butter be-

dingen, wie Palmkuchen und Kokosnusskuchen, begegnen. — Bei Verfütterung saurer Schlempe soll eine Milch produziert werden, welche zu harte Käse liefert.

Zur Bierbrauerei findet der Mais nur in sehr beschränktem Masse Anwendung. Reines Maisbier wird wohl nur in Amerika dargestellt, in Europa wird der Mais nur manchmal als Surrogat zum teilweisen Ersatze des Gerstenmalzes herangezogen. Dementsprechend sind in der Litteratur auch keine Angaben über die Zusammensetzung der Treber, welche bei der Maisbierbereitung hinterbleiben, vorhanden. Wohl finden sich aber Analysen von Maiskeimen, welche jedoch als Abfälle der Stärkefabrikation anzusehen sind.

Zur Darstellung von Stärkezucker wird Mais in grösserem Massstabe nur in Amerika und Frankreich verwendet. Aus den Rückständen werden durch Pressen und Trocknen Kuchen geformt. Nach Grandeau und Leclebe enthalten derartige französische Maiskuchen im Mittel von 137 Analysen:

```
78.7—91.3 %, im Mittel 88.5 % Trockensubstanz,
12.9—22.8 , , , , 17.3 , Rohproteïn,
2.5—11.5 , , , , , 7.8 , Rohfett,
51.1—66.5 , , , , , 57.9 , stickstofffreie Extraktivstoffe,
1.5—8.6 , , , , , 4.5 , Rohfaser,
1.0 , Asche.
```

Auch die Rückstände der Maisölgewinnung — welche Industrie hauptsächlich in Amerika, doch auch in Frankreich und Österreich-Ungarn betrieben wird — gelangen in Form von Kuchen manchmal, wenn auch selten, in den Verkehr. Zur Gewinnung des Maisöles dienen die Maiskeime, welche sich sowohl als Abfall bei der Maisstärkefabrikation, als auch bei der Maisbierbereitung ergeben. Nach J. Moser enthalten derartige Maiskeime:

Das in diesen Maiskörnern enthaltene Öl wird durch Abpressen gewonnen. Nach demselben hinterbleiben hellgelb gefärbte, harte Kuchen, welche einen angenehmen, brotähnlichen Geruch besitzen. Sie kommen unter der Bezeichnung Mais-

keimölkuchen in den Handel und besitzen nach Dietrich und König im Mittel von 186 Analysen folgende Zusammensetzung:

Wasser					•						11.47 %
Rohprote	ïn					. •					17.05 ,,
Rohfett								٠.			8.40 ,,
Stickstoff	fr	eie	E	xtı	ak	tiv	stoi	fе			56.85 ,,
Rohfaser											
Asche											

Diese Kuchen gelten als sehr schmackhaft und leicht verdaulich; Versuche, welche Heugefeld in Holland mit denselben anstellte, ergaben, dass dieselben als Milch- und Mastfutter sogar den Leinkuchen überlegen seien.

Verfälschungen des Maises kommen nur in ganz geringem Masse vor. Der einzig mögliche Fall besteht eigentlich darin, dass als Saatgut bestimmter frischer Mais mit altem, nicht mehr keimfähigem, oder aber abgelagerter, für Fütterungszwecke bestimmter Mais mit frischem, wasserreicherem, behufs Erhöhung des Hektolitergewichtes, vermengt wird. Auch das Ölen alten Maises wird hier und da angewendet, lässt sich aber ebenfalls in leichter Weise — durch Schütteln mit Bronce- oder Curcumapulver, welches an den geölten Körnern haften bleibt — erkennen.

Bei den verschiedenen Trockenschlempen und Presskuchen kann wohl ebenfalls eine Verfälschung durch Beimengung minderwertiger Produkte, wie z. B. von Kartoffelschlempe, erfolgen, doch werden derartige Manipulationen wohl fast niemals vorgenommen.

#### Litteratur.

Bersch, Dr. Wilhelm. Mais und Maismehle, Österr.-ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft, 1893, S. 839 ff.

BIRNBAUM, Dr. EDUARD. Wiesen- und Futterbau. Berlin, Parey, 1892.

Braungart, Dr. Richard. Der Futtermaisbau. München, 1894.

Dietrich und König. Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futtermittel. Berlin, Julius Springer, 1891.

Meissl, Dr. Emmerich. Untersuchungen über die Nährstoff-Verluste und -Veränderungen bei der Bereitung von süssem Pressfutter, insbesondere aus Grünmais. Österr.-ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft, 1889, VI. Heft.

Pott, Dr. Emil. Die landwirtschaftlichen Futtermittel. Berlin, Parey, 1889. Versuchs-Station in Wien. Bericht über die Jahre 1870—1877.

, , , , , 1887—1889.

## XIII. Hirse und Hirseabfälle.

Berichterstatter Dr. WILHELM BERSCH.
(k. k. landwirtschaftlich-chemische Versuchs-Station Wien.)

Die Heimat der Hirse ist Indien. Sie verlangt ein warmes Klima und wird vielfach im südlichen Europa, in Österreich besonders in Steiermark, Kärnten, Krain, Görz und Gradiska, sowie in Istrien, teils als Grünfutterpflanze, teils als Körnerfrucht angebaut.

Die Hirse kommt in einer grossen Zahl von Varietäten vor, welche sich untereinander teils durch den Blütenstand, teils durch die Form und Farbe der Körner unterscheiden.

Am häufigsten gelangen zum Anbau: die gemeine oder Rispenhirse, Panicum miliaceum, die Klumphirse, Panicum miliaceum contractum, die Bluthirse, Panicum sanguinale, die grosse Kolben- oder Borstenhirse, Setaria italica Beauvais, die kleine Kolbenhirse, Mohar, auch deutsche, ungarische oder amerikanische Hirse genannt, Setaria germanica, die gemeine Mohrhirse, Sorghum vulgare, die Zuckermohrhirse Sorghum saccharatum, das Darigetreide, Sorghum tartaricum, und der Getreidefennich, Panicum frumentaceum. Endlich ist noch eine Varietät der Rispenhirse, die japanesische Klebhirse, Panicum miliaceum var. Bretschneideri zu erwähnen. Mohar und Getreidefennich finden hauptsächlich als Futterpflanzen Verwendung.

Die Rispenhirse wird am häufigsten kultiviert. Von der Kolbenhirse unterscheidet sie sich durch den rispenförmigen Blütenstand und das Fehlen der Borsten, welche bei der Kolbenhirse als blütenlose Ährenstiele neben den fruchttragenden Ährchen hervorwachsen. Die Früchte der Rispenhirse sind grösser als jene der Kolbenhirse; in Österreich und Ungarn werden hauptsächlich Varietäten der Rispenhirse mit gelben, mehr oder weniger mit violett bis schwarz gefärbten Körnern untermischte Hirsesorten, sowie solche mit weissen oder blutroten Früchten angebaut. Seltener werden Hirsearten mit braunen, violetten oder schwarzen Körnern kultiviert. In Deutschland kommt vielfach die graue Hirse zum Anbau.

Mit Bezug auf das Klima ist die Rispenhirse etwas weniger empfindlich als die Kolbenhirse. Sie beansprucht warme und trockene Lagen; im allgemeinen kann sie dort noch mit Erfolg gebaut werden, wo Wein und Mais gedeihen. Auf Sandboden, sandigem Lehm und trockenem, humusreichem Boden gedeiht sie am kräftigsten. Am besten gedeiht sie nach Klee und Hackfrüchten, sowie in Neubrüchen; von grosser Wichtigkeit ist es iedoch, dass der Boden frei von Unkräutern gehalten wird. durch frische Düngung der Körnerertrag beeinträchtigt wird, empfiehlt es sich, die Hirse stets nur in zweiter Tracht zu stellen. Anfangs wächst die Hirse nur sehr langsam, weshalb sie sehr leicht von verschiedenen Unkräutern unterdrückt wird. Die Saaten müssen daher entweder übereggt oder zweckmässiger mit kleinen Handharken, bei Drillsaaten mit mehrscharigen Hackgeräten bearbeitet werden. Bei Anbau in kleinerem Massstabe empfiehlt sich das Jäten unter gleichzeitigem Vereinzeln der Pflanzen auf 13-16 cm.

Der hohen Frostempfindlichkeit wegen kann die Hirse erst angebaut werden, wenn die mittlere Tagestemperatur 12°C. erreicht hat, was ungefähr Anfang Mai der Fall zu sein pflegt. Jedoch kann sie noch Ende Juni z. B. nach zu Grunde gegangenem Roggen oder Mais mit Erfolg zum Anbau gelangen. Der Bedarf an Saatgut beträgt bei breitwürfiger Saat 0.3—0.7 hl, bei Drillsaat 0.2—0.3 hl pro ha.

Die Ernte erfolgt in warmen Sommern im August, in kühlen im September, indem die Hirse mit der Sense geschnitten wird. Gleich nach der Ernte wird sie ausgedroschen, um Körnerverluste durch Ausfallen nach Möglichkeit zu vermeiden. Der Körnerertrag beträgt pro ha 14—28, im Mittel 21 hl, im Gewichte von 9.38—20.4, bezw. 14.7 M.-Ctr. An Stroh werden 14—22, im Mittel 18 % erhalten. Das Hektolitergewicht der Rispenhirse beträgt 67—73, im Mittel 70 kg.

Die Rispenhirse wird häufig von zwei Brandpilzarten befallen (Ustilago destruens und Ustilago Crameri), welche nicht

bloss die Körner zerstören, sondern auch die Rispenäste in eine schwarze Sporenmasse umwandeln. Das von diesen Pilzen befallene Stroh, sowie die Körner sind nur mit entsprechender Vorsicht zu verfüttern.

Die Bluthirse, Panicum sanguinale, ist die einzige in Europa heimische Hirseart, ihres geringen Ertrages wegen besitzt dieselbe jedoch weder als Körnerfrucht, noch als Rauhfutterpflanze Bedeutung.

Der Mohar, auch kleine Kolben-, deutsche, ungarische oder amerikanische Hirse (Setaria germanica) genannt, ist, wie alle Hirsearten, eine einjährige Pflanze und wird hauptsächlich als Futterpflanze gebaut. Von der Rispenhirse unterscheidet sie sich durch die zusammengezogene, ährenförmige Rispe, aus welcher die blütenlosen Ährenstielchen als Borsten hervorstehen. Abgesehen von der kleineren und zarteren Beschaffenheit des Mohar hat er mit der grossen Kolbenhirse, Setaria italica, die grösste Ähnlichkeit. Die Vegetationsperiode des Mohar ist sehr kurz, Futtermohar braucht etwa 72-90, Körnermohar 120-130 Tage zur Entwicklung. Da er gegen Dürre sehr widerstandsfähig ist, bildet er eine sehr wertvolle Pflanze für trockene Gebiete. Kühle und feuchte Witterung verzögert jedoch seine Entwicklung, so dass er für rauhe und nördliche Gegenden minder geeignet ist. Am besten gedeiht der Mohar auf lehmigem Sand — sandigem Lehm — und auf sandigem Mergelboden, doch auch auf frisch umgebrochenem Graslande kommt er zu kräftiger Entwickelung. Gewöhnlich wird er nach irgend einer Sommer- oder Wintergetreidefrucht, nach Körnermais, Klee, Luzerne, oder mehrjähriger Weide gebaut, die Stoppel der vorangegangenen Frucht wird im Herbste gestürzt und bleibt über in rauher Furche liegen. Unmittelbar Winter vor der Saat im Frühjahre wird nochmals gepflügt, um die Feuchtigkeit im Boden zu erhalten. Die Aussaat erfolgt auf das abgeeggte Feld ziemlich spät, in der Regel von Mitte Mai bis Ende Juni; frühere Saaten werden häufig durch den Frost vernichtet. Als Saatgut soll stets frischer Samen Verwendung finden: für breitwürfige Saat benötigt man 42-44 Liter, zur Drillsaat mit einer Reihenweite von 12-14 cm ca. 40 Liter pro ha. Die Pfiege des Mohar beschränkt sich auf das Abeggen oder Abwalzen des Feldes, wenn eine Kruste das Aufgehen der Saat verhindert. Bei kühler Witterung wächst er nur

langsam, einer Überwucherung durch Unkraut kann dann nur durch fleissiges Jäten vorgebeugt werden.

Die Ernte des Mohar — sofern es sich um Heugewinnung handelt — erfolgt Ende Juli oder Anfang August, sobald die Rispen aus den Blattscheiden hervorzukommen beginnen. Der Heuertrag beträgt im Mittel 31—35 % pro ha. Seltener wird der Mohar als Grünfutter geerntet da er in dieser Form nicht gerne vom Vieh gefressen wird. Der Ertrag an Grünfutter ist sehr schwankend und beträgt je nach Umständen 20—170 M.-Ctr.

Zur Samengewinnung wird der Mohar etwas schütterer und mit Vorteil gedrillt angebaut. Da der Same nicht so leicht wie jener der Rispenhirse ausfällt, kann er länger reifen gelassen werden. Ein ha liefert 16—26 hl Samen, ein hl wiegt 68—72 kg.

Die Mohrenhirse, Sirk, Besenkraut, Sorgohirse, Negerkorn, Durra oder Guineakorn (Sorghum vulgare) genannt, bildet die Hauptbrotfrucht in den afrikanischen Tropenländern. Sie gelangt jedoch auch — allerdings oft nur eingesprengt in Maisund Kartoffelfeldern — in Ungarn, Dalmatien, Siebenbürgen, Südtirol, Rumänien, Südfrankreich und Nordamerika zum Anbau. Noch unter dem 48° nördl. Breite kommen die Samen zur Reife, wobei allerdings die Pflanzen kaum 2 Meter hoch werden. Die Körner der Mohrenhirse dienen sowohl zur Mehlbereitung als auch als Futter für Schweine und Geflügel. Aus den entkörnten Rispen werden Kehrbesen verfertigt.

Neben der gemeinen Mohrenhirse mit lockerer endständiger Rispe wird zuweilen auch die nickende Mohrenhirse (Sorghum cernum), deren dichte, klumpige Rispe von einem bogenförmig nach abwärts gekrümmten Stengel getragen wird, gebaut. Von den verschiedenen Sorghumarten werden sowohl weiss- als auch rot-, braun- und schwarzfrüchtige Varietäten als Körner- und Futterpfianzen kultiviert.

In Ungarn wird die Saat der Mohrenhirse Anfang Mai ausgeführt. Bei grösseren Kulturen werden die Samen in 60-80 cm voneinander entfernten Reihen und in der Reihe auf 30-40 cm in 2.5-8 cm Tiefe gedibbelt, die Saatmenge beträgt 12-20 kg pro ha. In der ersten Zeit wächst die Mohrhirse nur langsam, wird jedoch durch Trockenheit nicht geschädigt. Die Halme derselben werden von einem Steinbrandpilz (Tilletia sorghi vulgaris) und von Brandpilzen (Ustilago Tulasnei, Reiliana und cruenta Kühn) befallen. Die Körner

reifen erst Anfang Oktober, der Körnerertrag ist 10—20, der Strohertrag 25—35 M.-Ctr. pro ha. Der Spelzenanteil beträgt  $5-13.5\,^{\circ}/_{\circ}$ .

Die Zuckermohrenhirse, Sorghum saccharatum, auch Zuckerhirse oder Sorgho genannt, verlangt ein mildes Klima und einen nicht zu schweren aber kräftigen Boden. In Ostasien und Nordamerika wird sie zur Zucker- und Sirupgewinnung angebaut, in Europa jedoch, mit Ausnahme besonders südlicher und warmer Lagen, gewöhnlich als Grünfutterpflanze verwendet.

Der Halm ist gelbgrün mit blutroten Flecken, das Mark zuckerhaltig, die Höhe der Pflanze beträgt 3—4 m. Die Rispe ist anfangs straussartig ausgebreitet, dann mit der Spitze schweifartig überhängend, 30—36 cm lang, an der Spitze 16—21 cm breit. Der Tiefgang der Wurzeln ist sehr bedeutend, so dass auch bei anhaltender Dürre die Pflanze ihren Wasserbedarf aus dem Untergrunde zu decken vermag. Zur Gewinnung von Grünfutter wird die Pflanze spätestens beim Erscheinen der Blütenrispen gemäht, in späterer Zeit wird der Stengel hart. Wird das Mähen zeitig vorgenommen, so können bei gutem Wetter noch ein bis zwei Nachschnitte gemacht werden. Der Ertrag pro ha schwankt zwischen 280—400 M.-Ctr.

In den fünfziger Jahren baute Graf Emerich Szechenyi in Ungarn den Sorgho versuchsweise zur Zuckergewinnung an, was sich allerdings nicht bewährte. Als Nebenprodukte wurden jedoch pro Joch (0.57 ha) 9.5—10 M.-Ctr. reiner Samen, ferner etwa 2.5 M.-Ctr. Samenabfälle, über 6.5 M.-Ctr. grüne Blätter und 115 M.-Ctr. Rohr (Stengel) gewonnen. Der Ertrag ist somit ein ganz aussergewöhnlich hoher.

Das Darigetreide, Sorghum tartaricum, wird in Europa nicht, wohl aber in Syrien, Indien und anderen heissen Ländern kultiviert. Die verschieden, gewöhnlich weiss oder schwarzbraun gefärbten Körner werden vielfach nach Europa importiert. Zur Spiritusgewinnung finden sie wegen ihres Reichtums an Zucker häufig Anwendung.

Die Hirsearten werden entweder in grünem Zustande oder als Heu verfüttert. Wo die Samen gewonnen werden, wird auch das Hirsestroh verfüttert. Die Samen dienen in ungeschältem Zustande als Futtermittel, geschält werden sie als Nahrungsmittel für Menschen verwendet; die bei der Schälung abfallenden Spelzen, Polierstaub etc. werden ebenfalls verfüttert. Im grünen Zustande besitzen verschiedene Hirsearten folgende mittlere Zusammensetzung:

	Ι	$\mathbf{II}$	Ш	IV	V	VI
Wasser	71.93	14.30	85.25	82.50	86.55	80.40
Rohproteïn	3.24	9.79	1.36	1.85	1.38	1.55
Rohfett	0.66	2.01	0 20	0.67	0.65	0.65
Stickstofffreie Extraktivstoffe	12.01	37.03	6.70	8.75	5.65	10.03
Rohfaser	10.10	30.62	4.78	4.95	4.10	6.03
Asche	2.06	6.25	1.71	1.28	1.67	1.64

I=Setaria germanica, Mohar, II=do. als Heu, III=Setaria italica, grosse Kolbenhirse, IV=Sorghum saccharatum, Zuckermohrhirse, V=Sorghum vulgare, Mohrhirse nach 50 Tagen geschnitten, VI=do. nach 72 Tagen geschnitten.

Die aleppische Mohrhirse, Sorghum halepense, ist ein in Ungarn auf sandigem Lehm wildwachsendes Gras von 1.5—2 m Höhe, welches kultiviert zwei bis drei Schnitte liefert. In grünem Zustande enthält es:

	75.5 %
	2.3 ,,
	10.3 ,,
	8.9 "

Die Rispenhirse liefert ein gut verwendbares, schmackhaftes Grünfutter, wird jedoch nur selten allein, sondern vielmehr im Gemenge mit Wickhafer, Lupinen, Senf oder Buchweizen gebaut. Als Dürrheu enthält sie im Mittel:

Wasser											$16.5^{\circ}/_{0}$
Rohproteï	'n										5.9 ,,
Rohfett											
Stickstoff	fre	ie	Ex	tra	kti	vst	off	9			39.5 ,,
Rohfaser											
Asche .											

Relativ ist sie also sehr nährstoffarm. Häufig wird sie vom Hirsebrand (Ustilago destruens) befallen, die gesundheitsschädlichen Wirkungen dieses Pilzes werden durch Dämpfen eliminiert.

Die Kolbenhirse, Setaria italica Beauvais, Mohar liefert zwar kein sehr beliebtes Grünfutter, jedoch ein sehr schmackhaftes Heu. Sie gehört zu den gehaltreichsten Grünfuttermitteln, in Form von Dürrheu ist sie dem Wiesenheu mittlerer Qualität vergleichbar.

Die Zuckermohrhirse, Sorgho (Sorghum saccharatum) liefert in warmen Gegenden sehr reiche Erträge und bildet ein

dem Grünmais beträchlich überlegenes Grünfutter. Ist der Sorgho auf stark gedüngtem Boden gewachsen, so sind in ihm grosse Mengen von Nitraten aufgespeichert, welche die zuweilen beobachtete giftige, stark harntreibende Wirkung dieses Futtermittels bedingen. 1 kg entblätterte Sorghostengel enthielten nach Meunier 0.606 g Stickstoff, welche einem Gehalte von 4.3 g Kalisalpeter entsprachen. Besonders das Mark der unteren Stengelpartien ist manchmal sehr salpeterhaltig. Meunier fand pro 1 kg in den unteren Teilen im Fleische 4.96 g, im Marke 127.4 g Kalisalpeter, er empfiehlt daher bei der Ernte 20 cm hohe Stoppeln stehen zu lassen oder die unteren Stengelteile nicht mit zu verfüttern.

Nach Wolff werden durch einen Hammel von Grünsorgho verdaut:

Rohproteïn									•	62.4 %
Rohfett .										85.4 "
Stickstofffre	eie	Ex	tra	kti	vst	offe	•			77.8 "

Auch der Sorgho wird mitunter stark von Pilzen befallen, welche demselben eine schädliche, blähende Wirkung verleihen. So wurde ein Steinbrandpilz (Tilletia Sorghi vulgaris), welcher die Halme befällt, und andere Brandpilze (Ustilago Tulasnei, Reiliana und cruenta) beobachtet.

Die gemeine Mohrenhirse (Sorghum vulgare) ist als Futterpflanze minder beliebt, da sie geringere Erträge und ein minder schmackhaftes Futter als die Zuckerhirse liefert. Da sie mit Bezug auf die Bodenbeschaffenheit jedoch minder anspruchsvoll ist, wird sie häufig in Südungarn, Kroatien, Dalmatien zur Grünfuttergewinnung angebaut. Sie wird von denselben Schmarotzerpilzen wie die Zuckermohrenhirse befallen.

Auch das Stroh der Hirsearten wird verfüttert, gewöhnlich jedoch nur jenes der Rispenhirse (Panicum miliaceum), da die übrigen Hirsearten im mittleren und nördlichen Europa hauptsächlich nur zu Grünfutter — und Heugewinnung angebaut werden. Auch die Kolbenhirsen liefern gutes Futterstroh, welches vielfach dem Milchvieh verabreicht wird.

Stroh der Rispenhirse enthält in 100 Teilen Trockensubstanz:

Rohprote	ïn										4.09 0	/6
Rohfett											4.27	,,
Stickstoff	fr	eie	$\mathbf{E}$	xtr	ak	tiv	sto	ffe			39.85	••
Rohfaser												
Asche												

Der Wassergehalt im lufttrockenen Zustande beträgt etwa

Die Körner der Hirse dienen entweder im ungeschälten Zustande als Kraftfuttermittel oder sie werden, um sie als Nahrungsmittel geeignet zu machen, geschält und poliert, wobei sich als Abfälle die Schalen, Polierstaub, Hirsekuchen u. s. w. ergeben, welche ebenfalls verfüttert werden.

Ungeschälte Körner von I. Panicum miliaceum, Rispenhirse, II. Setaria italica, Kolbenhirse, III. Sorghum vulgare, Mohrhirse, IV. Sorghum saccharatum, Zuckermohrhirse, V. Sorghum tartaricum, Dari, enthalten im Mittel:

		Ι	Π	$\mathbf{III}$	IV	$\mathbf{v}$
Wasser		12.50	13.05	11.46	143	11.09 %
Rohproteïn .		10.61	13.04	8.96	9.6	9.77 ,,
Rohfett		3.89	3.03	3.79	2.8	3.82 "
Stickstofffreie	Extraktivstoffe	61.11	57.42	70.25	68.7	70.98 "
Rohfaser		8.07	10.41	3.59	2.8	1.92 "
Asche		3.82	3.05	1.95	1.8	2.42 ,,

Die Länge der Hirsekörner beträgt nach zahlreichen Messungen 2-3, die Breite 2-2.5 mm.

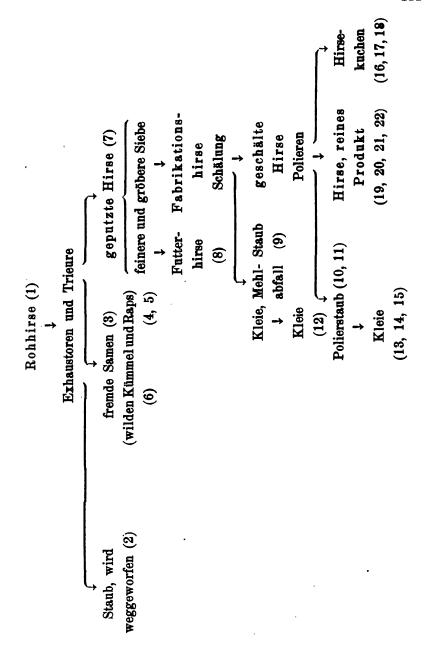
Bei der fabrikmässigen Verarbeitung (Schälung) wird die Hirse zunächst durch die Exhaustoren von Staub, Spreu und Pilzen befreit und geht hierauf über Trieure, welche Steine, fremde Samen u. s. w. entfernen. Dann wird sie zwischen entsprechend hoch gestellten Steinen, in grossen Mühlen gewöhnlich fünf, geschält, in fünf bis fünfundzwanzig Poliermaschinen poliert und schliesslich noch sortiert.

Den Gang der Fabrikation verdeutlicht das Schema S. 111. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Nummern der im nachstehenden angeführten Analysen der betreffenden Produkte.

Zur Verfütterung gelangen:

- 1. Alle Abfälle, fein gemahlen (Hirsekleie), ca. 25 %,

Die Zusammensetzung der verschiedenen, bei der Verarbeitung der Hirse sich ergebenden Zwischen- und Endprodukte, sowie der Abfälle ergiebt sich aus folgenden Zahlen (S. 112 u. 113). Die verschiedenen Substanzen wurden von einer Pester Hirseschälerei der Wiener Versuchs-Station zur Verfügung gestellt.



	1	2	3	4	5	9	2	8	6	10	11
Wasser	9.40	4.02	10.71	10.22	10.93	8.57	12.10	11.31	4.40	8.83	9.00
Rohprotein	11.56	6.68	12.25	16.00	13.37	11.01	13.06	9.87	10.68	18.06	18.37
Rohfett	3.29	1.18	3.27	7.40	7.15	2.57	2.53	3.55	1.31	18.48	16 50
Stärke	62.56	10.62	50.10	44.81	59.53	27.30	56.70	57.66	7.44	34.12	41.59
Sonstige stickstofffreie Extraktivstoffe	0.31	090	0.61	0.17	0.30	0.25	0.45	0.59	0.00	0.30	1.02
Rohfaser	10.00	9.50	12.20	13.38	4.60	14.25	12.91	14.23	8.55	11.07	6.38
Asche	2.88	67.40	10.86	8.02	3.52	36.05	2.28	2.79	67.56	8.44	7.14
	100.00	100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Gesamt-Stickstoff	1.85	1.07	1.96	2.50	2.14	1.76	2.09	1.58	1.71	2.89	2.94
Protein- " · · · · · · ·	1.83	1.03	1.48	2.18	2.12	1.73	2.05	1.52	1.70	2.79	2.71
Amido- "	0.03	0.04	0.48	0.32	0.05	0.03	0.04	90.0	0.01	0.09	0.23
Verdaulicher Stickstoff	1.39	0.33	0.90	1.63	1.83	0.79	1.23	1.01	1.21	2.31	2.01
Nucleün	0.44	0.70	0.58	0.55	0.31	0.97	0.82	0.51	0.49	0.48	0.70
Verdaulicher Stickstoff in Pro-   zenten des Gesamt-Stickstoffes   · ·	75.13	30.84	45.91	65.20	85.51	44.88	58.85	63.92	70.75	79.23	68.36
Verseifungszahl . } des Ätherextraktes	216	190	214	214	212	212	217	220	230	210	212
Jodzahl J	39	€	61	3	96	26	19	gg Gg	64	200	200

	12	13	14	16	16	17	18	19	30	21	22
Wasser	9.83	10.25	10.27	9.65	7.62	8.69	8.23	9.77	9.88	9.40	9.16
Rohprotein	6.68	581	6.68	6.25	16.56	19.44	18.43	13.06	12.19	12.20	11.40
Rohfett	2.52	20.2	2.33	2.38	17.26	19.58	17.35	2.84	2 94	3.13	2.81
Stärke	27.68	22.44	19.03	27.83	49.58	38.53	36.31	72.62	72.67	72.56	74.40
Sonstige stickstofffreie Extraktivstoffe	1.03	9.97	0.47	0.75	1.06	0.63	0.53	0.37	0.72	0.56	0.74
Rohfaser	43.70	47.73	52.50	43.78	9.72	6.83	9.91	0.46	0.60	0.88	0.23
Asche	8.56	10.78	8.72	9.36	8.20	6.60	9.24	0.88	1.00	1.07	1.26
	100.00	100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Gesamt-Stickstoff	1.07	0.97	1.07	1.00	2.65	3.11	2.95	2.09	1.95	1.95	1.84
Protein- " · · · · · · ·	1.02	0.89	1.04	96.0	2.55	3.06	2.43	1.76	1.94	1.87	1.81
Amido- " · · · · · · ·	0.05	0.08	0.03	0.04	0.10	0.05	0.52	0.33	0.01	90.0	0.03
Verdaulicher Stickstoff	0.52	0.39	0.55	0.50	2.23	2.76	1.95	1.35	1.54	1.38	1.30
Nuclein	0.50	0.60	0.49	0.46	0.33	0.30	0.48	0.41	0.40	0.49	0.51
Verdaulicher Stickstoff in Pro- zenten des Gesamt-Stickstoffes } · ·	48.59	40.20	51.40	50.00	83.77	88.74	66.10	64.59	78.97	70.76	70.65
Verseifungszahl . )	808	808	213	216	211	212	808	213	214	214	214
Jodzahl } des Atherextraktes	92	39	88	69	69	69	92	28	29	69	61

- 1. Rohe Hirse (ungeschält);
- 2. Staub von den Trieuren, wird nicht verwendet;
- 3. Uberlauf vom Trieur, bestehend aus kleinen Sämereien; aus diesen wird gewonnen
- 4. und 5. Hirseraps und
- 6. wilder Kümmel, beide finden, vom anhaftenden Staube befreit, als Futtermittel Verwendung;
- 7. gereinigte (geputzte) Hirse vor der Schälung;
- 8. Futterhirse, bestehend aus kleineren und beschädigten Körnern:
- 9. Staub, abfallend bei der Schälung, wird weggeworfen;
- 10. Hirsemehl, Abfall vom ersten Polieren;
- 11. Polierstaub vom späteren Polieren;
- 12., 13. Hirseschalen (Kleie), stammend von den verschiedenen Schälungen;
- 14., 15. Hirsekleie, gemahlen (Handelsprodukt);
- 16., 17., 18. Hirsekuchen, legen sich während des Polierens an die Reibfläche an;
- 20., 21., 22. reine, geschälte Hirse nach der Grösse sortiert.
   (Siehe Tabelle S. 112 und 113.)

Das Hirsemehl (No. 10 und 11 der Tabelle) besteht hauptsächlich aus den fettreichen, peripherischen Zellen der Körner und auch teilweise aus den sehr fettreichen Körnern der Hirse. Im allgemeinen ist jedoch die Zusammensetzung dieses Abfalles sehr schwankend, je nachdem derselbe grössere oder geringere Mengen der proteïn- und fettreichen Keime beigemengt enthält.

Die Hirsekuchen (No. 15, 16, 17, 18 der Tabelle) bestehen ebenfalls aus den unter der Schale liegenden Teilen des Hirsekornes, sowie aus den Keimen, welche in Form zusammenhängender Massen an den Flügeln der Poliermühlen haften bleiben. Nach Meisse waren von der stickstoffhaltigen Substanz derartiger Kuchen 84.9 % verdaulich.

Die Hirsekleie (12, 13, 14, und 15 der Tabelle) besteht aus den bei der Schälung abfallenden, strohgelb, grünschwarz oder rötlich gefärbten Schalenteilchen. Sie wird entweder als solche verfüttert oder zur Verfälschung des "Fussmehles", des "Gerstenschrotes" u. s. w. verwendet. Die Hirsekleie ist sehr schwer verdaulich — nach Meissl nur 31,1% der stickstoffhaltigen Substanz —, denn der grösste Teil derselben ist in

Form keratinartiger Verbindungen enthalten. Überdies ist die Hirsekleie äusserst rohfaserreich, so dass sie eigentlich nur als Notfuttermittel zum Ersatze von fehlendem Strohhäcksel dienen kann. Wesentlich wertvoller sind die Schalen der japanesischen Klebhirse (Panicum miliaceum *Bretschneideri*), welche etwa 9 % Wasser im frischen Zustande enthalten. Die Trockensubstanz enthält im Mittel:

In Ungarn haben sich Hirsemehl und Hirsekuchen als Futtermittel bei Rindermast gut bewährt. Ihrer wechselnden Zusammensetzung wegen ist beim Ankaufe — wie übrigens bei allen Futtermitteln — die chemische Kontrolle dringendst zu empfehlen.

Endlich ist noch einer Verwendung der Hirse, speziell des Darigetreides zu gedenken, welche jedoch nur sehr beschränkt vorkommt. Manchmal wird das Darigetreide nämlich vermälzt und auf Spiritus verarbeitet; die Schlempe kann mit Erfolg verfüttert werden.

#### Gedörrtes Darimalz enthielt:

Wasser .										8.0 %
Rohproteïn										10.3 "
Rohfett .									•	4.5 ,,
Stickstofffre	eie	Ex	tra	kti	vst	off	е			73.3 ,,
Rohfaser .										1.8 ,,
Asche										2.1

Es bildet daher ein vortreffliches Kraftfuttermittel. — In Ägypten dient das Darigetreide auch zur Brotbereitung.

In Bulgarien und in der Türkei wird aus Hirse ein erfrischendes, süsslich-säuerlich schmeckendes Getränk — Bosa genannt — bereitet, welches jedoch vor Eintreten der Gärung genossen wird.

Verfälschungen wurden bei Hirse bisher noch nicht wahrgenommen. Immer ist jedoch auf die manchmal vorkommende Verunreinigung der Hirse mit Pilzsporen Rücksicht zu nehmen.

#### Litteratur.

BIRNBAUM, Dr. EDUARD. Wiesen und Futterbau.

DIETRICH und König. Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futtermittel.

HARZ, Dr. C. Landwirtschaftliche Samenkunde.

Könie, Dr. J. Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Porr, Dr. Emil. Die landwirtschaftlichen Futtermittel.

Versuchs-Station, k. k. landw.-chem. Wien. Bericht über die Jahre 1870-1877.

Mitteilungen aus der landwirtschaftlichen Versuchs-Station und dem agrikulturchemischen Laboratorium an der Universität Jena.

# III. Beitrag zur Frage der Verwertung elementaren Stickstoffs durch den Senf.

Von

YTH. PFEIFFER und E. FRANKE.
(Hierzu Tafel I.)

Die Hellriegel'schen Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen können als die bedeutendste Errungenschaft der letzten Dezennien auf dem Gebiete der Agrikulturchemie bezeichnet werden. Die von Schultz-Lupitz über diese Frage gesammelten Erfahrungen und die von demselben hieraufhin aufgestellten Theorien hatten eine wahre Flut von Schriften und Gegenschriften hervorgerufen. war einig in der schon lange bekannten Thatsache, dass die Papilionaceen ihren Stickstoffbedarf in eigenartiger Weise zu decken vermögen, aber vielfach konnte man sich nicht von den Boussingault'schen Fundamentalversuchen, welche eine Aufnahme des elementaren Stickstoffs bei allen Pflanzen ausschlossen, losreissen, suchte vielmehr mit Hülfe anderer, scheinbar wissenschaftlich begründeter Hypothesen in dieser oder jener Richtung eine Erklärung für die zwischen den Gramineen und Leguminosen bestehenden Unterschiede herbeizuführen. In diesem Widerstreit der Ansichten haben die Versuchsergebnisse Hell-RIEGELS geradezu epochemachend gewirkt. Mit einem Schlage war das Dunkel, welches bislang die "Stickstofffrage" über-Versuchs-Stationen. XLVI.

schattete, gelichtet. Die von Schultz-Lupitz in richtiger Würdigung der ihm bei der Bewirtschaftung seines Gutes entgegentretenden Erscheinungen erlassene Mahnung, den Boden mit atmosphärischem Stickstoff zu düngen, brauchte nicht länger der wissenschaftlichen Begründung zu harren.

Inzwischen sind von den namhaftesten Forschern des Inund Auslands zahlreiche Arbeiten erschienen, welche teils eine sehr willkommene Bestätigung, teils durch Specialstudien einen weiteren Ausbau der Hellbiegel'schen Lehren bieten, und man darf hoffen, dass auch die Zukunft erspriessliche Früchte in dieser Richtung zeitigen wird; denn es ist ganz selbstverständlich, dass manche Einzelheit noch der weiteren Aufklärung bedarf.

Im Gegensatz zu Hellriegel glaubt Frank, dass die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs keine spezifische Funktion der Leguminosen sei, sondern von allen Pflanzen in mehr oder weniger hohem Masse ausgeübt werden könne. Diese ziemlich vereinzelt dastehende Anschauung hat in neuerer Zeit in Liebscher einen weiteren eifrigen Vertreter gefunden, der allerdings auch wieder einen von Frank in gewisser Beziehung durchaus abweichenden Standpunkt einnimmt. Die Liebscherschen Publikationen haben uns veranlasst, die nachstehend näher zu erörternden Versuche anzustellen.

Schon im Jahre 1892 erliess Liebscher in der "Deutschen Landw. Presse" 1) eine Ankündigung, welche Kenntnis gab von der neuen Entdeckung, dass er mit Hülfe von über 1000 Analysen in der Lage sei, mit Bestimmtheit zu beweisen: "Der weisse Senf vermag auf reichem Boden nicht nur ebensoviel, sondern unter Umständen noch weit mehr (ca. dreimal soviel) Stickstoff zu sammeln, als normal mit Wurzelknöllchen besetzte, üppig wachsende Erbsen, Bohnen oder Klee im ersten Jahre". Da Einzelheiten über die Versuchsanstellung und deren Ergebnisse vollständig fehlten, so waren die Leser auf weitere Mitteilungen selbstverständlich sehr gespannt. Im Jahre 1893 erschien dann auch eine ausführliche Abhandlung, 2) aus welcher folgende Schlusssätze für vorliegende Arbeit in Betracht kommen.

1. Nicht nur gewisse Bodenalgen, sowie die Hülsenfrüchte und Kleearten, sondern auch Hafer und Senf besitzen die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) No. 104 S. 1080.

<sup>2)</sup> Journal f. Landwirtschaft, 41 (1893) S. 139.

Fähigkeit freien atmosphärischen Stickstoff zu fixieren. Wahrscheinlich hat also Frank Recht, wenn er die Assimilation freien Stickstoffs als eine Eigenschaft aller grünen Gewächse betrachtet;

- die Assimilation freien Stickstoffs erhält aber bei allen Pflanzen erst dann eine gewisse Bedeutung, wenn dieselbe die Bedingungen zu üppigem Wachstum finden, wenn also Wasser, Wärme, Licht und Nährstoffe im Optimum vorhanden sind;
- 3. hierzu gehört bei manchen Pflanzen, wie bei Hafer, wahrscheinlich auch bei Buchweizen, namentlich aber bei Senf, eine reichliche Ernährung mit Nitrat-Stickstoff . . . .
- 4. auch unter günstigen Wachstumsbedingungen werden vermutlich nicht alle Pflanzen gleich grosse Stickstoffmengen zu sammeln vermögen. Der Senf und die Erbsen haben sich bei passender Ernährung in unseren Versuchen z. B. vor dem Hafer erheblich ausgezeichnet . . . . .

Leider hat sich an diese Mitteilungen eine sehr heftige und teils mit rein persönlichen Angriffen sehr stark durchsetzte Polemik in der "Deutschen Laudw. Presse" geknüpft. Dieselbe ist um so bedauerlicher, da sie sich in der Tagespresse vor einem Forum abgespielt hat, welches wohl die Endergebnisse verschiedener Versuche vergleichsweise zu beurteilen vermag, nicht aber die dabei wesentlich in Betracht kommenden Einzelheiten, die Methodik u. s. w. Es ist ganz selbstverständlich, dass sich auch bei wissenschaftlichen Forschungen Irrtümer einschleichen können, und man sollte es deshalb möglichst vermeiden, aus ersteren für die Praxis bestimmte Schlussfolgerungen zu ziehen, so lange deren Unanfechtbarkeit nicht unumstösslich sicher feststeht. Wie unheilvoll ein vorzeitiges Eindringen vermeintlicher Wahrheiten in die weiteren Kreise des Laienpublikums zu wirken vermag, zeigen am besten die bekannten Vorgänge, welche sich an die Veröffentlichung über das Tuberkulin geknüpft haben. Stehen sich bei irgend einer Frage, wie dies wohl niemals ganz aufhören wird, zwei Ansichten gegenüber, und entbrennt hierüber in den Fachzeitschriften ein scharfer Streit, so wird die Wissenschaft aus demselben, gleichgültig auf welche Seite sich der Sieg neigen möge, stets Nutzen ziehen. Ganz anders aber, wenn dieser Kampf in die Tagespresse hinüber gespielt wird. Eine Ansicht muss unterliegen,

und aus der Thatsache, dass alsdann diesem oder jenem ein Irrtum nachgewiesen wird, werden nur zu leicht Waffen gegen die Wissenschaft selbst geschmiedet, und das Vertrauen zu derselben erleidet eine Einbusse. Es ist daher sicherlich ein weitverbreiteter Wunsch, dass Erörterungen polemischer Natur über rein wissenschaftliche Fragen aus den landwirtschaftlichen Zeitungen verschwinden möchten. Sollten unsere Fachzeitschriften, welche sich nur mit der Veröffentlichung von Originalarbeiten befassen, aus diesem oder jenem Grunde nicht in der Lage sein, den in Frage kommenden Mitteilungen Aufnahme zu gewähren, so stellt gewiss das Centralblatt für Agrikulturchemie seine Spalten dem erwähnten Zweck zur Verfügung. 1)

Im Laufe obiger Erörterungen hat Liebscher auch einige Mitteilungen 2) über seine im Jahre 1893 angestellten Versuche gemacht, aus denen hier ebenfalls die für uns wichtigsten Sätze folgen.

"IV. Wird Ackererde durch strömenden Dampf sterilisiert, so wird ihr Phosphorsäuregehalt schwer löslich, ausserdem entweicht während dieser Operation ein Teil ihres Stickstoffs, ein anderer Teil wird den Pflanzen dabei leichter zugänglich gemacht, so dass die Sterilisation des Bodens wie eine Stickstoffdüngung auf die ausgesäten Pflanzen wirkt. Weder Erbsen noch Senf sammeln jedoch auf sterilisiertem und bakterienfrei gehaltenem Boden Stickstoff."

"VI. Nach dem Umbruch eines Hülsenfruchtfeldes ist eine grosse Menge stickstoffsammelnder Bakterien im Boden thätig, und es erfährt die Wirksamkeit derselben eine bedeutende Verstärkung, wenn Kulturpflanzen den Bakterien den gesammelten Stickstoff entziehen. Diese Funktion können die Nichtleguminosen, welche die Fähigkeit der Aufnahme grosser Stickstoffmengen besitzen, ebenfalls und auf stickstoffreichem Boden oft sogar noch besser erfüllen als Leguminosen."

¹) Zu diesem Vorschlag glaube ich berechtigt zu sein, weil die Redaktion des Centralblatts vor einigen Jahren einer von mir verfassten, in obiger Richtung liegenden Mitteilung Aufnahme gewährt hat. Ich schrieb schon damals (Centralblatt 1890 S. 424): Andererseits bin ich der Ansicht, dass die Benutzung der landwirtschaftlichen Tagespresse zur Erörterung von Fragen, welche von der Wissenschaft noch nicht einigermassen abgeschlossen sind, nur dazu dienen kann, unter den Landwirten ein Gefühl der Unsicherheit und des Misstrauens wach zu rufen. Pfeiffer.

<sup>2)</sup> Deutsche Landw. Presse 1893 No. 94 S. 976.

"VII. In ähnlicher Weise wie durch den Anbau von Hülsenfrüchten kann auch durch Infektion des Bodens mit Knöllchenbakterien die Menge der stickstoffsammelnden Bakterien vermehrt werden, und können dadurch auch die Nichtleguminosen in den Stand gesetzt werden, die Stickstoffsammlung zu vermitteln und zu verstärken."

"IX. Nur dann können die höheren Pflanzen den höchsten Nutzen von den Bakterien ziehen (wahrscheinlich diesen den Stickstoff entziehen, den dieselben gesammelt haben), wenn sie selbst kräftig entwickelt sind (Bedeutung der Düngung für das Endresultat des Prozesses in allen unsern bisherigen Versuchen)."

In seinem "Schlusswort zur Klärung der Ansichten in der Stickstofffrage" verteidigt Liebschen1) lediglich seine Hypothese, dass der Vorgang der Stickstoffsammlung beim Senf ebenso wie bei den Erbsen oder den Bodenalgen als ein Resultat des Zusammenwirkens von Bodenbakterien und grünen Pflanzen gedacht werden müsse, gegen die Ansichten Franks, dass hierbei allein das Protoplasma der Senfpflanze das thätige Prinzip sei. Dieser Streit ist für unsere Zwecke bedeutungslos. Wir glauben daher die Liebscher'sche Ansicht völlig richtig zu interpretieren, wenn wir kurz sagen: Der Senf vermag sich bei Gegenwart reichlicher Mengen Nitratstickstoffs im Boden unter der Mitwirkung der von einer vorhergehenden Erbsenernte stammenden Knöllchenbakterien elementaren Stickstoff dienstbar zu machen und dadurch wie die Leguminosen stickstoffsammelnd zu wirken. In sterilisiertem Boden hört diese Thätigkeit auf, welche aber durch Infektion des Bodens mit Knöllchenbakterien wieder erlangt wird.

Zur Beurteilung der Liebscher'schen Theorien können selbstverständlich nur die Versuche aus den Jahren 1888, 1891 und 1892 herangezogen werden, da nur über diese bislang ausführliche Mitteilungen vorliegen. Die in Jena (1888) angestellten Versuche "sagen nur wenig über die Fähigkeit der verschiedenen Pflanzenspecies, Stickstoff zu sammeln". Liebschen lässt dieselben also in gedachter Richtung selbst fallen, und wir könnten daher füglich über dieselben hinweggehen. Die auf gutem Rübenboden vom Versuchsfelde in Zwaetzen gewonnenen Resultate sind jedoch so eigenartiger Natur, dass wir bei denselben einen Augenblick verweilen müssen. Zu

<sup>1)</sup> Deutsche Landw. Presse 1894, No. 21, S. 200.

diesem Zweck entnehmen wir der Tabelle auf S. 160/161 folgende Angaben, denen wir nur die fettgedruckten hinzufügen:

		Stic	kstoff be	ei der S	Saat	Stick	stoff bei der ]	Ernte
		im Boden	im Dünger <sup>1</sup> )	im Saat- gut	Summa	im Boden	im Boden mehr als Summe zur Saatzeit	in der Ernte
Erbsen	 	14.5045 14.5045 14.5045 14.5045 14.5045 14.5045 14.5045 14.5045	0.2946 0.5932  0.2946 0 5932 0.2946	0.0657 0.0657 0.0092 0.0092 0.0092 0.0050	14.8041	15.3024 15.6247 15.1029 15.1920 15.0950 15.3137	$\begin{array}{c} + 0.4376 \\ + 0.4613 \\ + 0.5892 \\ + 0.3837 \\ - 0.0119 \\ + 0.5096 \end{array}$	0.7132 0.7321 0.7872 0.2348 0.4944 0.5008 0.4126 0.3437

Mit einer Ausnahme hat also der Boden nach der Ernteentnahme mehr Stickstoff enthalten, als zur Saatzeit mit Einschluss der Düngung und des Saatguts darin gefunden war, und zwar ist dies nicht allein bei den Erbsen, sondern auch beim Hafer und Buchweizen der Fall. Auf diesen Umstand scheint Liebscher kein grösseres Gewicht zu legen; es wird nur gelegentlich erwähnt, dass in den Jahren 1891 und 1892 bei keinem einzigen der besäten Gefässe eine Erhöhung der prozentischen Bodenstickstoffgehalte beobachtet sei. Wie erklärt sich eine solche aber für die Jenenser Versuche? Dafür sucht man vergeblich nach einer Antwort, trotzdem dieses Ergebnis von vornherein bedenklich erscheinen musste. Wollte man dasselbe verallgemeinern, so müsste der Nutzen einer Stickstoffdüngung höchst problematisch werden, denn jede Ernte hinterlässt, so hätte man zu folgern, den Boden stickstoffreicher, als derselbe zur Zeit der zugehörigen Saat war. Es ist allerdings selbstverständlich, dass auf dem Felde grössere Mengen Stickstoff durch Auswaschen in das Drainwasser u. s. w. verloren gehen, aber den Zweck einer Stickstoffdüngung lediglich in einem Ersatz für die im Boden eintretenden Stickstoffverluste erblicken zu wollen, würde natürlich auch unhaltbar sein. Hierzu kommt noch eine weitere

<sup>1)</sup> Niedrige Gabe - Nitrat-N; höhere Gabe - organischer N.

auffällige Erscheinnung, die wir uns nicht zu erklären vermögen. Man muss annehmen, dass der betreffende Boden nicht arm an Knöllchenbakterien gewesen ist, denn die Erbsen haben 1.1697 bis 1.3000 g Stickstoff zu sammeln vermocht; die Zunahme im Stickstoffgehalte des Bodens bei den anderen Pflanzen muss ebenfalls auf die Thätigkeit von Mikroorganismen zurückgeführt werden, aber Hafer und Buchweizen bringen es trotzdem im Vergleich zu den auf anderen Bodenarten gewonnenen Erntemengen 1) nur zu einer kümmerlichen Stickstoffproduktion. gelegentliche Hinweis Liebschers, dass der Rübenboden besonders arm an assimilierbarem Stickstoff gewesen sei, und dass der Hafer daher am Stickstoffhunger gelitten hätte, scheint uns als Erklärung nicht zu genügen. Denn weshalb haben die Pflanzen alsdann den von den Mikroorganismen in reichstem Masse gesammelten Stickstoff verschmäht? Der Hafer ist auf einem ziemlich stickstoffreichen Boden gewachsen und hat in dem einen Versuch, pro Hektar berechnet, eine Düngung von rund 60 kg Salpeterstickstoff erhalten; man sollte doch annehmen, dass unter diesen Bedingungen die Haferpflanze genügend kräftig gewesen wäre, um von dem angehäuften Stickstoffvorrate, der nach den Ergebnissen Liebschers als totes Kapital im Boden ruhen bleibt, zehren zu können, wobei wir uns, wie man sieht, im übrigen völlig auf den von Liebscher vertretenen Standpunkt stellen.

"Die Versuche des Jahres 1891 lieferten den Beweis der N-Sammlung nur für die Erbsen," diese vom Verfasser selbst gezogene Schlussfolgerung macht eine weitere Berücksichtigung der gewonnenen Resultate und der daraus abgeleiteten Möglichkeiten überflüssig.

Die Theorie von der Fähigkeit der Nichtleguminosen, durch Vermittlung von Mikroorganismen elementaren Stickstoff auszunutzen, gründet sich somit vorläufig nur auf die im Jahre 1892 angestellten Versuche, denn da über die späteren Untersuchungsergebnisse, wie erwähnt, nichts Näheres bekannt geworden ist, so können dieselben auch nicht als Beweismaterial verwertet werden. Wagner<sup>2</sup>) hat gegen obige Versuche einige Bedenken geltend gemacht und hierdurch gezeigt, dass die neue Hypothese

<sup>1)</sup> Cfr. d. Original l. c.

<sup>2)</sup> Deutsche Landw. Presse 1893/94.

noch nicht, wie manche Praktiker zu glauben scheinen, als unumstösslich sicher hingestellt werden darf. Diese Einwände, denen sich leicht noch einige weitere anreihen liessen, wollen wir jedoch völlig auf sich beruhen lassen, denn ein Indicienbeweis, so wertvoll er vielfach ist, bleibt gar zu leicht lückenhaft und kann dann gelegentlich von einem geschickten Verteidiger in einer für die Sache wenig erspriesslichen Form ausgenutzt werden. Für die hier berührte wichtige Streitfrage schien es uns vielmehr wünschenswert zu sein, dass von verschiedenen Seiten Versuche angestellt würden, um entweder eine Bestätigung oder einen Gegenbeweis für die neue Hypothese erbringen zu können. Vorliegende Arbeit soll einen Beitrag in gedachter Richtung liefern.

Den Versuchen lag folgender Plan zu Grunde. dem gleichen Bodenquantum gefüllten und mit der gleichen Düngung versehenen Vegetationsgefässe werden im Frühiahr 1894 mit Erbsen besät, erhalten einen Erbsenbodenaufguss und werden bezüglich des Wassergehalts der Erde und der sonstigen Vegetationsbedingungen völlig gleichmässig gehalten. Regen sind dieselben im Glashaus zu schützen; das zum Begiessen dienende Wasser ist auf seinen Stickstoffgehalt zu untersuchen. Bei beginnender Reife werden die Erbsen geerntet. Die Wurzeln verbleiben im Boden und letzterer enthält somit die nötigen Knöllchenbakterien, womit die erste Bedingung Liebschers für ein erfolgreiches Stickstoffsammeln 1) der Nichtleguminosen erfüllt ist. Sodann wird in jedem Vegetationsgefäss der Stickstoffgehalt festgestellt, einerseits um die Stickstoffbilanz für die Erbsen zu ermöglichen, andererseits um zu wissen, wieviel Bodenstickstoff dem nachfolgenden Senf zur Verfügung steht. Nach Entnahme der Analysenproben werden drei Abteilungen von je 6 Töpfen ohne Auswahl, der Nummernfolge nach gebildet; 6 Töpfe werden sterilisiert und später stets mit destilliertem Wasser gegossen; 6 Töpfe werden sterilisiert, dann aber wieder mit einem Erbsenbodenaufguss inficiert; 6 Töpfe bleiben unsterilisiert. In jeder Abteilung werden weiter 2 Unterabteilungen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Um allen etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, bemerken wir ausdrücklich, dass wir bei dem einfachen Ausdruck "Stickstoffsammeln" hier und an anderen Stellen selbstverständlich die durch die Mikroorganismen vermittelte Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs im Auge haben.

gebildet, indem 3 Töpfe ohne Stickstoffdüngung bleiben, 3 dagegen eine reichliche Stickstoffdüngung erhalten. Hierdurch soll der von Liebscher behauptete Einfluss der Stickstoffdüngung geprüft werden, was bei den Göttinger Versuchen 1892 insofern nicht geschehen ist, als hier beim Hafer und Senf ungedüngte Vergleichsgefässe fehlen. Der Schutz vor Regen und die Wasseruntersuchungen erfolgen wie bei den Erbsen. Der Senf wird bei beginnender Reife mit den Wurzeln geerntet und hierauf der Boden abermals auf seinen Stickstoffgehalt untersucht. In den Ernteprodukten (Erbsen und Senf) werden selbstverständlich ebenfalls Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Folgende tabellarische Übersicht dürfte den Zweck des Versuchsplans noch einfacher veranschaulichen.

I. Ernte. 18 Vegetationsgefässe: Erbsen in geimpftem Boden.
II. Ernte. Senf.

6 Vegetati Steril	onsgefässe. isiert.	6 Vegetati Sterilisiert gein	und wieder	6 Vegetati Nicht st	
Keine	1.2 g	Keine	1.2 g	Keine	1.2 g
Stickstoff-	Nitrat-	Stickstoff-	Nitrat-	Stickstoff-	Nitrat-
düngung.	stickstoff.	düngung.	stickstoff.	düngung.	stickstoff.

Zur Ausführung dieses Versuchsplanes diente uns ein stickstoffarmer Sandboden vom Vorwerk Drakendorf bei Jena, welcher durch Absieben von Steinen und sonstigen gröberen Beimengungen befreit worden war. Unsere Vegetationsgefässe besitzen die von Wagner 1) erprobte Form und Einrichtung, eine Höhe von 33.5 cm und einen Durchmesser von 30 cm. Nachdem dieselben mit Kieselsteinen auf gleiches Gewicht gebracht worden waren, vermochten sie 27 kg der Versuchserde mit 0.0392  $^{0}$ /<sub>0</sub> = 10.584 g N zu fassen. Der Erde wurden als Düngung pro Gefäss zugemischt:

Die geringe Salpetergabe erfolgte, um den Erbsen bei dem niedrigen Stickstoffgehalte des Bodens über die sog. Hunger-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bei der Einrichtung unseres neuen Vegetationshauses hat mir Herr Professor Wagner in liebenswürdigster Weise mit seinem bewährten Rate zur Seite gestanden, wofür ich demselben auch an dieser Stelle verbindlichst danke. Pfeiffer.

periode sicher hinwegzuhelfen. Möglicherweise ist diese Vorsichtsmassregel überflüssig gewesen, denn der Stickstoff scheint im Boden in leicht assimilierbarer Form vorhanden gewesen zu sein, was wir aus Haferversuchen, welche auf demselben Boden angestellt wurden, schliessen. Die Erde wurde möglichst gleichmässig schichtenweise mit der Faust in die Gefässe eingedrückt. worauf das Auslegen von je 19 Erbskörnern mit Hilfe einer Schablone erfolgte. Die Vegetationsgefässe standen auf Wagen, welche auf Schienen leicht aus dem Glashaus in einen zum Schutz gegen Vögel mit Drahtgitter überspannten, sonst aber völlig freigelegenen Vorraum geschoben werden konnten. Glashaus fand nur anfangs, sowie bei Regenwetter Verwendung. Am 19. April wurde die Aussaat der Erbsen vorgenommen; am 28. April begannen dieselben aufzugehen. Die Keimung erfolgte leider nicht sehr regelmässig, so dass die Zahl der Pflanzen bei der Ernte in den einzelnen Töpfen keine gleichmässige war, was jedoch auf die Ergebnisse, wie wir sehen werden, ohne Einfluss geblieben ist. Der von einem Erbsenboden aus Zwaetzen, welcher im vorigen Jahre Erbsen getragen hatte, gewonnene Aufguss wurde in Mengen von 100 ccm pro Gefäss am 28. April zugesetzt; derselbe war nach den Angaben von Hellriegel durch Übergiessen von 1 Teil Boden mit 5 Teilen Wasser hergestellt. Je nach Bedarf alle 2-3 Tage wurde der Wassergehalt des Bodens durch Wiegen der Töpfe reguliert. Am 16. Juli wurden die Erbsen geerntet.

Vor der Aussaat des Senfs am 30. Juli erhielten die Töpfe gleichmässig eine Düngung von 3 g Kaliumphosphat mit 1.659 g  $P_2O_5$  und 1.043 g  $K_2O$ ; ausserdem, wie erwähnt, je drei Gefässe der drei Abteilungen 7.44 g Salpeter mit 1.2 g N. Die Impfung bestand da, wo dieselbe überhaupt erfolgte, in 200 ccm Erbsenbodenaufguss. Da die Senfsaat (Aufgang 2. August) einen reichlich dichten Bestand zeigte, so wurde am 9. August ein Verziehen bis auf 20 Pflanzen in jedem Gefäss vorgenommen. Die Ernte fand am 26. September statt.

Weder bei den Erbsen, noch beim Senf sind Wachstumsstörungen zu verzeichnen gewesen.

Über die Ausführung der Analysen haben wir folgendes zu bemerken. Zur Feststellung des Stickstoffgehalts im Boden wurde letzterer in dem Zustande verwandt, in welchem sich derselbe zur Zeit der Untersuchung gerade befand. Wir haben

es mit anderen Worten vermieden, den Boden vor der Probeentnahme auszubreiten und durch längeres Liegen lufttrocken zu machen, weil wir fürchteten, dass durch eine derartige Operation geringe Veränderungen im Stickstoffgehalte bedingt sein könnten. Zur Entnahme der grösseren Durchschnittsmuster wurde zunächst das Gewicht des betreffenden Vegetationsgefässes festgestellt, und da die Tara (4.5 kg) bekannt war, so erfuhr man auf diese Weise das Nettogewicht des Versuchsbodens im Moment der Untersuchung; die Trockensubstanzbestimmung konnte somit gänzlich in Fortfall kommen. 1) Der Inhalt des Topfes wurde sodann auf ein grosses Wachstuch entleert; die zum Ausgleich der Tara beim Beginn der Versuche benutzten Kieselsteine wurden ausgelesen und in die Gefässe zurückgegeben; die Wurzelrückstände wurden möglichst vollständig fein zerschnitten, und hierauf fand ein sehr inniges Durchmengen der Erde mit den Händen statt. Aus dem zu einer gleichmässigen Schicht ausgebreiteten Boden wurde die Durchschnittsprobe in üblicher Weise von zahlreichen Stellen entnommen und in gutschliessende Glasgefässe gefüllt. Die übrige Erde gelangte wieder in das Vegetationsgefäss, aus dessen Bruttogewicht (wieder nach Abzug der Tara) sich der dem Senf zur Verfügung stehende Bodenstickstoff berechnen liess. zweite Probenahme nach dem Abernten des Senfs gestaltete sich in ähnlicher Weise. Zur Stickstoffbestimmung wurden jedesmal 10 Proben à 25 g abgewogen, mit Phenolschwefelsäure und Natriumhyposulfit unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmassregeln gekocht und aus Kupferkolben unter Vorlage von titrierter Schwefelsäure destilliert. Die bei der Titration zwischen je 10 Parallelbestimmungen auftretenden Maximaldifferenzen betragen:

		bei	m Er	bsen	boden			be	eim S	enf b	oden
in	1	Falle	0.20	$\mathbf{ccm}$	Barytwasser <sup>2</sup> )	in	4	Fällen	0.10	$\mathbf{ccm}$	Barytwasser 2)
"	2	Fällen	0.25	,,	,,	,,	6	,,	0.15	,,	"
,,	6	"	0.30	"	"	"	2	"	0.20	"	"
,,	4	,,	0.35	,,	**			$\mathbf{Falle}$			"
"	4	,,	0.40	"	. ,,	,,	4	Fällen	0.30	"	"
,,	1	Falle	0.55	,,	"	,,	1	Falle	0.35	"	"

¹) Nur bei 2 Gefässen, bei welchen ein geringer Verlust an Erde stattgefunden hatte, wurde aus dem ermittelten Trockensubstanzgehalt die Grösse dieses Verlustes festgestellt und dann eine entsprechende Korrektur angebracht.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) 1 ccm Barytwasser  $(OH)_2 = 0.00238 - 0.00295$  g N.

Da Liebscher mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate beispielsweise berechnet hat, dass bei Anwendung von 25 g Boden und einer Maximaldifferenz zwischen 10 Parallelbestimmungen von 0.9 ccm Barytwasser (Titer 0.0027291) die wahrscheinliche Fehlergrösse nur 0.00116 % beträgt, so mussten wir für unsere Resultate einen hohen Grad der Genauigkeit annehmen. Trotzdem wird jedoch später gezeigt werden, dass die Erduntersuchungen zu Trugschlüssen führen, und wir hätten daher sicherlich von der Publikation dieser Artikel gänzlich Abstand genommen, falls wir nicht auf anderem Wege zu einem unserer Ansicht nach beweiskräftigen Ergebnis gelangt wären. Da hiernach auf die Bodenanalysen kein Gewicht gelegt werden soll, so kann eine nähere Diskussion der Fehlergrenzen füglich unterbleiben.

Eine Trennung der Erntesubstanz in Körner und Stroh würde für vorliegende Frage zwecklos gewesen sein, zumal die Ernte zur Vermeidung von Verlusten schon bei beginnender Reife stattgefunden hat. Die Erbsenpflanzen liessen in einen zur Analyse genügend feinen Zustand nur dadurch überführen, dass dieselben scharf getrocknet und dann sofort gemahlen wurden. Da hierbei sicherlich Veränderungen im Wassergehalt eintraten, so mussten sowohl in der lufttrockenem Erntemasse, als auch in der gemahlenen Analysensubstanz, Trockensubstanzbestimmungen ausgeführt werden, wobei beiläufig bemerkt, der Soxhlet'sche Trockenapparat vorzügliche Dienste leistete. Bei den Erbsen ist deshalb sämtlichen Berechnungen die absolute Trockensubstanz zu Grunde gelegt. Beim Senf konnte dieser umständlichere Weg umgangen werden, denn diese Pflanzenmasse liess sich bereits im luftrockenem Zustand genügend fein mahlen, so dass hier die Bestimmung der absoluten Trockensubstanz und die Umrechnung darauf in Fortfall kam. Sämmtliche Stickstoffbedingungen sind selbstverständlich nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt.

Die Sterilisation der betreffenden Vegetationsgefässe erfolgte durch Einsenken derselben in einen kupfernen Dampftopf von entsprechend grossen Dimensionen, in welchem dieselben bei 1 Atmosphäre Druck 3 Stunden verblieben. Dies Verfahren wurde nach 5—6 Tagen wiederholt, um den gewünschten Zweck möglichst sicher zu erreichen. Ob hierdurch eine vollständige Abtötung der Knöllchenbakterien erzielt worden ist. kann freilich nicht mit

Bestimmtheit behauptet werden, eine bedeutende Verminderung derselben muss aber unbedingt eingetreten sein, was auch Liebscher anerkennen wird, denn soviel wir wissen hat derselbe bei der Sterilisation seiner Vegetationsgefässe ein ähnliches Verfahren eingeschlagen. Ausserdem schreibt der genannte Forscher¹) "Auf nicht sterilisiertem Boden, der einige Jahre lang keine Hülsenfrüchte oder Kleearten getragen hat und der deshalb an Knöllchenbakterien arm, aber doch nicht ganz frei von denselben ist, sammeln Getreide oder Senf keinen Stickstoff, wohl aber die Hülsenfrüchte . . . ." Ein Unterschied zwischen den sterilisierten und nicht sterilisierten Töpfen musste daher eventl. auch unter den angegebenen Bedingungen hervortreten.

Die Ergebnissse der Erbsenversuche finden sich in nachfolgender Tabelle (S. 130) zusammengestellt.

Hier fallen zunächst die erheblichen Differenzen im Stickstoffgehalt des Bodens nach der Ernte auf. Rechnet man die prozentischen Angaben, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, auf gleichen Trockensubstanzgehalt um, so ergiebt sich als Minimum 0.0356, als Maximum 0.0417, und dementsprechend schwankt der absolute Gehalt bei sämtlichen Gefässen zwischen 9.2541 und 10.8438 g Stickstoff. Man könnte geneigt sein dies dadurch zu erklären, dass die Wirkung der Knöllchenbakterien in den Töpfen eine verschiedene gewesen sei, in welcher Ursache auch Liebscher 2) den Grund für die von demselben bei Erbsenkulturen beobachteten Differenzen, welche prozentisch teils noch etwas höher als bei uns (z. B.  $0.1317 - 0.1383^{\circ}/_{0}$ ) sind, erblickt. Dies würde aber unserer Ansicht nach ein Trugschluss sein. Eine verschiedene Wirkung der Knöllchenbakterien muss sich nämlich in der Menge der Erntesubstanz und namentlich des darin enthaltenen Stickstoffs bemerkbar machen; eine kräftige Knöllchenentwicklung wird mutatis mutandis eine reiche Ernte im Gefolge haben und umgekehrt. Hierfür sprechen u. a. die Fundamentalversuche Hellriegels. 3) "Gleiche Mengen Stickstoff im Boden lieferten bei der Erbse die möglichst ungleichen Ertragsquantitäten nicht nur in den verschiedenen

<sup>1)</sup> Landw. Presse 1893 No. 94, S. 976.

<sup>2)</sup> Journal f. Landw. l. c. S. 175.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen S. 60.

# Übersicht über die Resultate der Erbsenversuche.

27 1.5 4.8 100 191	kg g "	En Sal Erl	rde lpe bse Er	m ter n 1	it m nit	0.0 it : 3.	392 16.: 33	2 % 17 % % afg	o N O/o N	N	· ·	· ·	. =	= 1 = = = =	0.2 0.1 0.0 0.0	584 242 159 001 049	0 g 5 " 8 " 5 "	N " " " " " " " " " " " " " " " " " " "		Ge- Saatzeit u. s. w.	No. Stickstoff
	26.30	26.23	26.29	26.25	26.25	26.19	26.33	26.22	26.40	26.36	26.20	26.25	26.26			26.28	26.27	26.32	kg	g Ge- wicht	Bode
	0.0373	3 0 0373	0.0352	5 0.0388	0.0363	0.0374	3 0.0372	2 0.0372	0.0380	3 0.0392	0.0392	2 0.0388	3 0.0396	3 0.0412	7 0.0380	3 0.0372	0.0374	0.0412	0/0		n nach
	9.8099	9.7838	9.2541	10.1850	9.5287	9.7951	9.7948	9.7538	10.0320	10.3331	10.2704	10.1734	10.3990	10.8273	9.9826	9.7762	9.8250	10.8438	0°	Stickstoff	Boden nach der Ernte
Mittel	14	15	14	14	14	15	14	15	13	14	15	15	12	15	14	15	15	12	zen	Zahl der Pflan-	
1 54.95	50.57	57.37	54.15	55.63	46.92	59.75	52.98	57.86	53.89	57.95	54.76	56.18	53.97	59.05	55.59	55.29	53.40	53.87	0¢	Absolute Trocken- substanz	Er
1	2.24	2.36	2.24	2.36	2.40	2.43	2.40	2.45	2.32	2.39	2.41	2.37	2.29	2.37	2.39	2.41	2.32	2.39	%		rnte
1.2994	1.1328	1.3539	1.2130	1.3129	1.1261	1.4519	1.2715	1.4176	1.2502	1.3850	1.3197	1.3315	1.2359	1.3995	1.3286	1.3325	1.2389	1.2875	0FQ	Stickstoff	
· 	10.9427	11.1377	10.4671	11.4979	10.6548	11.2470	11.0663	11.1714	11.2822	11.7181	11.5901	11.5049	11.6349	12.2268	11.3112	11.1087	11.0639	12.1313	0ect	und Ernte	Stickstoff
+0.2826	-0.0945	+0.1005	-0.5701	+0.4607	-0.3824	+0.2098	+0.0291	+0.1342	+0.2450	+0.6809	+0.5529	+0.4677	+0.5977	+1.1896	+0.2740	+0.0715	+ 0.0267	+1.0941	Ord.	oder -Verlust (—)	Stickstoff-

Versuchsjahren, sondern auch in den nebeneinander unter vollkommen gleichen Vegetationsbedingungen stehenden Kontrollversuchen. Es wurde

gegeben Stickstoff	im Jahre	und geerntet an ober- irdischer Trockensubstanz
g		g
0.224	1883	6.646 - 9.725
0.224	1884	9.387—11.579
0.112	1883	4.915— 9.767
0.112	1884	8.467—18.693
0.112	1885	16.955 - 22.360
0.056	1883	0.978-4.128
0.056	1884	9.155 - 14.046
	1883	0 551— 5.233
	1884	7.186 - 28.483
	1885	1.718-33.147."

Diese Differenzen bei Versuchen, bei denen kein Bodenaufguss in Anwendung gekommen war, können nur so erklärt werden, dass in den verschiedenen Gefässen zufällig Knöllchenbakterien in verschiedenem Grade zur Wirksamkeit gelangt sind, und dies ist ja auch thatsächlich die Grundlage, auf welcher sich die Lehre von der Stickstoffsammlung der Leguminosen aufbaut. Sind dagegen umgekehrt die Erntemengen ziemlich gleich, so muss auch auf eine annähernd gleichmässige Thätigkeit der Mikroorganismen geschlossen werden. Hiergegen könnte allerdings der Einwand erhoben werden, dass die Knöllchenbakterien gelegentlich grosse Stickstoffmengen zu sammeln vermöchten, welche der Verarbeitung durch die Pflanzen entgingen. Indessen müsste auch hierfür ein specieller Grund vorliegen. der bei durchaus gleichen Vegetationsbedingungen wohl nur in einer mehr oder weniger kräftigen Entwicklung der Pflanzen gesucht werden könnte, wobei an die von Nobbe dargelegten Beziehungen zwischen der Lebensenergie der Bakterien und derjenigen ihrer Wirtspflanze zu denken wäre. Ein derartiger Schwächezustand einzelner Pflanzenkulturen würde aber sicherlich ebenfalls in den Ernteresultaten zum Ausdruck gelangen. Kurz und gut, wir meinen, dass die Höhe der Ernte an Trockensubstanz und Stickstoff sich in gleicher Richtung bewegen muss, wie der Stickstoffgehalt des Bodens resp. der aus diesem und dem Erntestickstoff abgeleitete Stickstoffgewinn. Unsere Versuche lassen jedoch den geforderten Parallelismus in keiner Weise erkennen, wofür folgende charakteristische Beispiele sprechen mögen.

No. der Gefässe	Bodenstickstoff	Erntestickstoff	Stickstoff-Gewinn oder -Verlust
73	9.7951	1.4519	+0.2098
71	9.7538	1.4176	+0.1342
63	9.7762	1.3325	+0.0715
61	10.8438	1.2875	+1.0941
66	10.3990	1.2359	+0.5977
76	9.2541	1.2130	0.5701

Die höchsten Stickstoffernten (73 und 71) sind also mit einem geringen Stickstoffgewinn verknüpft, und letzterer sinkt bei No. 63 sogar auf ein Minimum, trotzdem die betreffenden Pflanzen es zu einer relativ hohen Produktion gebracht haben; umgekehrt weist No. 61 einen sehr hohen Stickstoffgewinn, dagegen nur eine Mittelernte auf, und letztere ist bei No. 66 und 76 ziemlich gleich, trotzdem die Stickstoffbilanz einander diametral gegenüberstehende Ergebnisse liefert.

Es muss allerdings zugegeben werden, dass 2 Versuche (74 und 78) auf den ersten Blick den Eindruck erwecken können, als liesse sich die hier zu Tage tretende Depression in der Stickstoffernte (1.1261 und 1.1328 g) und gleichzeitig im Stickstoffgewinn, der sogar in das Gegenteil umschlägt (- 0.3824 und — 0.0945 g), auf eine verminderte Intensität der symbiotischen Prozesse zurückführen. Hiergegen spricht jedoch erstens der Umstand, dass selbst bei diesen niedrigsten Ernteresultaten eine Verwertung elementaren Stickstoffs mit grösster Wahrscheinlichkeit angenommen werden muss. Zu anderen Zwecken haben wir nämlich mit demselben Boden und unter den gleichen Vegetationsbedingungen (abgesehen von der Stickstoffdüngung) Haferkulturversuche angestellt, bei welchen ohne Stickstoffgabe in der oberirdischen Substanz von 6 Töpfen 0.528-0.603 und im Mittel 0.573 g Stickstoff geerntet wurde. Da "nichts darauf hindeutet, dass die Leguminosen ausnahmsweise und insbesondere in auffallend höherem Grade als die Gramineen die Fähigkeit haben, sehr geringe Quantitäten assimilierbarer Stickstoffverbindungen im Boden aufzuspüren," 1) da ferner Liebscher bei seinen Jenaer Versuchen auf zwei dem unsrigen sehr ähnlichen Bodenarten sogar eine sehr erheblich höhere Hafer-Stickstoffernte als Erbsen-Stickstoffernte erzielt2) hat, so dürfte man mit

<sup>1)</sup> HELLRIEGEL, l. c. S. 150.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Journal für Landw., l. c. S. 161. Die Differenzen sind auffallend gross, und verwahren wir uns gegen die etwaige Unterstellung, als ob wir uns durch diesen Hinweis den von Liebscher hierfür herangezogenen Erklärungsversuchen anschlössen.

der Annahme nicht allzuweit fehlgreifen, dass höchstens 0.573 g Stickstoff derienigen Menge entspricht, welche die Erbsen dem ursprünglichen Boden zu entnehmen vermocht haben. Hierzu kommt die Stickstoffdüngung der Erbsen mit 0.2425 g, die wir sogar als vollständig ausnutzbar in Ansatz bringen wollen. sowie die Differenz im Stickstoffgehalt des Aussaatquantums mit (0.1598 g Erbsen N-0.0333 g Hafer N) 0.1265 g, während das zum Begiessen benutzte Wasser bei beiden Pflanzenkulturen getrost als gleichwertig angenommen werden kann. In maximo würde somit den Erbsen aus den genannten Quellen 0.9420 g Stickstoff zur Verfügung gestanden haben. Die Ernte beläuft sich dagegen im niedrigsten Falle auf 1.1261 g, so dass immerhin, selbst unter den für unsere Schlussfolgerung ungünstigsten Annahmen, noch 0.184 g ungedeckt bleibt. Gesetzt, man giebt uns hiernach zu, dass unsere Erbsen auch bei den hier zur Besprechung stehenden Versuchen 74 und 78 elementaren Stickstoff verwertet haben, so könnte man geneigt sein, den bei der Stickstoffbilanz gleichzeitig beobachteten Verlust dadurch zu erklären, dass die Thätigkeit der Knöllchenbakterien nur eine sehr geringe gewesen sei, und dass diese nicht genügt habe, um die sich im Boden abspielenden Stickstoffentbindungsprozesse zu kompensieren, ein Einwand, der sich also in seiner Grundursache in derselben Richtung bewegt, wie derjenige, gegen welchen wir oben anzukämpfen begonnen haben. Wir entgegnen auf denselben zweitens, dass bei den später folgenden Senfversuchen gerade diese Vegetationsgefässe scheinbar einen sehr hohen Stickstoffgewinn ergeben, welcher sich nur aus einer besonders lebhaften Thätigkeit der Mikroorganismen erklären liesse, und da hier keine Sterilisation stattgefunden hatte, so müsste auch bereits bei den Erbsen der gleiche Faktor eine Rolle gespielt haben.

Die Differenzen im Stickstoffgehalt des Bodens und in der Stickstoffbilanz sind somit keineswegs auf eine verschiedengradige Wirkung der Knöllchenbakterien zurückzuführen; letztere hat möglicherweise bei einzelnen Fällen in geringem Masse Platz gegriffen, ausschlaggebend kann dieser Faktor aber nicht gewesen sein, denn sonst müssten sich die Ernteergebnisse demselben viel gleichmässiger angepasst haben.

Auch bei Liebscher finden wir in den oben erwähnten Fällen durchaus keine konstante Beziehung zwischen Erntestickstoff und Stickstoffgewinn:

No. der Gefässe	Bodenstickstoff	Erntestickstoff	Stickstoffgewinn
17	14.0272	2.0838	+0.3233
18	14.1870	1.7818	+0.1811
19	14.7302	1.6182	+0.5607

Der höchste Stickstoffgewinn fällt also hier sogar mit der niedrigsten Erntemenge zusammen. Warum die Erbsen den ihnen von den Mikroorganismen besonders reichlich zur Verfügung gestellten Stickstoff nicht verwertet haben, bleibt ohne Erklärung.

Aus den bisherigen Erörterungen geht hervor, dass wir nicht geneigt sind, bei unseren Versuchen die Ursache der Schwankungen im gefundenen Bodenstickstoff und in den daraus berechneten Gewinn- oder Verlustzahlen einem die Stickstoffsammlung beeinflussenden physiologischen Moment zuzuschreiben. Wir machen hierfür vielmehr die Stickstoffbestimmungen im Boden verantwortlich und befinden uns also in der eigentümlichen Lage, unsere eigenen analytischen Untersuchungen als fehlerhaft bezeichnen zu müssen. Wie bereits (S. 127) näher angegeben, stimmen die von jeder Bodenprobe ausgeführten 10 Parallelbestimmungen untereinander vorzüglich überein, so dass in dieser Richtung jeder Verdacht ausgeschlossen ist. Anders sieht es dagegen mit der Entnahme der zum Abwägen der Analysenproben bestimmten Hauptprobe aus. Wir durften aus naheliegenden Gründen die Erbsenwurzeln nicht absieben, trocknen und dann getrennt untersuchen, mussten uns vielmehr mit einer möglichst feinen Zerkleinerung derselben und innigen Vermischung mit dem Boden begnügen. Eine absolut exakte Probenahme war hierdurch sehr erschwert und ist offenbar nicht in völlig genügender Weise gelungen. Aber nicht allein beim Erbsenboden, sondern auch bei dem von den lediglich in Betracht kommenden stärkeren Wurzeln befreiten und deshalb als durchaus normal zu bezeichnenden Senfboden scheinen wir in gedachter Beziehung nicht ganz fehlerfrei operiert zu haben Ein scharfer Beweis lässt sich hierfür selbstverständlich nicht beibringen, vergleicht man aber den prozentischen Bodenstickstoffgehalt gleicher Vegetationsgefässe nach der Erbsen- und nach der Senfernte miteinander, so ergeben sich derartig merk-

würdige Veränderungen, dass nur an fehlerhafte Bestimmungen. verursacht durch mangelhafte Probenahme, gedacht werden kann. Als Beispiele seien folgende Fälle herausgegriffen.

No. der Gefässe	nach der Erbsenernte	im Boden nach der Senfernte	Differenz im Senfboden
	°/ <sub>0</sub>	°/o	°/ <sub>0</sub>
61	$0.0417^{1}$	0.0359 1)	Sterilisiert und ( — 0.0068
63	0.0376	0.0349	$\int unged ungt = 0.0027$
64	0.0384	0.0352	Sterilisiert und ( — 0.0032
65	0 0416	0.0341	$\int$ gedüngt $\int$ $= 0.0075$
74	0.0366	0.0364	Nicht sterilisiert ( — 0.0002
75	0.0392	0.0351	und ungedtingt  = 0.0041

Eine derartig veränderliche Beeinflussung des Stickstoffgehalts im Boden durch diesen oder jenen Faktor bei gleichen Vegetationsbedingungen dürfte völlig ausgeschlossen sein, zumal die Ernteergebnisse - namentlich beim Senf - durchaus befriedigende Übereinstimmung aufweisen. Es kann auch nicht auf eine etwaige verschiedene Intensität der symbiotischen Prozesse zurückgegriffen werden, denn die Gefässe 61, 63, 64 und 65 waren vor der Senfansaat sterilisiert und nicht wieder geimpft.

Bei Aufstellung einer Stickstoffbilanz ist die Menge des Stickstoffs im Boden, sobald letzterer einen irgend in Betracht kommenden Gehalt aufweist, absolut ausschlaggebend, die Ernte tritt dagegen völlig in den Hintergrund. Als es sich darum handelte, die Leguminosen auf ihre Fähigkeit, Stickstoff zu sammeln, zu prüfen, war dies anders, denn hierbei konnte mit einem fast stickstofffreien Boden operiert werden, so dass die Schlussfolgerungen mehr oder weniger direkt aus den Ernteergebnissen gezogen zu werden vermochten. Da jedoch Liebscher dem Senf u. s. w. nur dann das Vermögen, Stickstoff zu sammeln, zuspricht, falls demselben reichliche Mengen assimilierbarer Stickstoffverbindungen zur Verfügung stehen und wiederholt darauf hinweist, dass geglühter Sand oder dergl. vorläufig kein geeignetes Versuchsmedium sei, so muss man sich mit der auch von Liebscher als "relativ roh" bezeichneten Differenzmethode abzufinden suchen. Unsere diesjährigen auf diesem Gebiete zu verzeichnenden Misserfolge sollen uns auch nicht abschrecken. im nächsten Sommer eine Verschärfung der Differenzmethode anzustreben, indem wir namentlich jedem Versuchsgefäss mehrere Hauptproben entnehmen und grössere Erdmengen zur Stickstoff-

<sup>1)</sup> Bei den Parallelversuchen auf gleichen Trockensubstanzgehalt umgerechnet. 10\*

bestimmung verwenden werden. Dann muss es sich zeigen, ob die Differenzmethode überhaupt zur Lösung derartiger Fragen verwendbar ist.

Die Ernteresultate geben uns zu folgenden Bemerkungen Veranlassung. Mit wenigen Ausnahmen zeigen dieselben, worauf bereits mehrfach hingewiesen wurde, eine befriedigende Übereinstimmung. Es beträgt

				an	ge	er	nte	ter Tr	ockensubstanz	an Stickstoff
das	Minimum .							46.92	g	1.1261 g
,,	Maximum .							59.75	"	1.4519 "
n	Mittel		•					54.95	,,	1.2994 ,,
Ai6	A hwaiahi	ın	~	376	m	10	r:+	tal		

### und die Abweichung vom Mittel

ei d	ei der Trockensubstanz					beim Stickstoff							
in	6	Fällen	bis	1	g	in	8	Fällen	bis	0.05	g		
,,	5	"	,,	2	"	"	6	"	,,	0.10	"		
		11				"	1	Falle	,,	0.15	"		
,,	3	"	"	5	,,			Fällen					
,,	1	Falle	,,	8	"				-				

Ursprünglich hatten wir für das nächste Jahr eine Erweiterung dieser Versuche unter Benutzung des Hafers als Versuchspflanze geplant und zu diesem Zweck noch 9 Vegetationsgefässe in gleicher Weise mit Erbsen besät, die dann mit den diesjährigen Töpfen zu einer neuen Versuchsreihe kombiniert werden sollten. Die ungünstigen Ergebnisse unserer Erdanalysen lassen uns hiervon Abstand nehmen, aber der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass bei diesen Gefässen die Ernte 50.22—58.95, im Mittel 54.48 g Trockensubstanz und 1.1972—1.4003, im Mittel 1.2915 g Stickstoff betrug.

Um jedem Einwand vorzubeugen, wäre es vielleicht zweckmässiger gewesen, die in ihrem Ernteertrag am stärksten abweichenden Töpfe auszuschalten und durch solche der jetzt unbenutzt bleibenden zu ersetzen. Bei der Aussaat des Senfs verfügten wir aber noch nicht über das betreffende analytische Material und vermochten deshalb nicht, diese Vorsichtsmassregel zu treffen. Übrigens werden wir zu zeigen haben, dass die Schwankungen in der Erbsenernte auf die nachfolgende Senfernte, auf die es am meisten ankommt, ohne Einfluss geblieben sind. Ausserdem sei bemerkt, dass bei ähnlichen Versuchen von Wagner, Liebscher u. a. die Differenzen in den Ernteerträgen gelegentlich die gleiche Höhe erreichen und demnach wohl unvermeidlich sein dürften. Die Zahl der Pflanzen hat,

wie ein Blick in die mitgeteilte Tabelle lehrt, keinen Einfluss auf die Ergebnisse ausgeübt; 12 Pflanzen (No. 66) und 15 Pflanzen (No. 62) lieferten z. B. gleiche Erträge, während die niedrigste Ernte bei 14 Pflanzen (No. 74) erzielt wurde. Indessen glauben wir ganz allgemein das Aussaatquantum, im Verhältnis zur Grösse unserer Vegetationsgefässe, etwas niedrig bemessen zu haben, zumal leider  $25-40^{\circ}/_{\circ}$  der Erbsenkörner trotz sorgfältiger Auswahl ungekeimt geblieben sind. Der Stand der Erbsen war infolgedessen ein ziemlich dünner. Dieselben entwickelten sich sehr kräftig, erreichten die Höhe von 1.3 m, blühten reich und zeigten einen guten Schotenansatz, aber die Erträge sind trotzdem, im Vergleich mit einigen in der Litteratur mitgeteilten Angaben, nicht sehr hoch.

So erzielte namentlich WAGNER¹) in Vegetationsgefässen, die nur 6.6 kg geglühten Sand mit 0.693 g Stickstoff zu fassen vermochten, ganz ausserordentlich hohe Erbsenernten, nämlich im Mittel 87.4 g oberirdische Pflanzenmasse mit  $3.66^{\circ}/_{\circ} = 3.20$  g Stickstoff. Welchen auf reiche Erfahrung gestützten Kunstgriff der genannte Forscher gebraucht hat, resp. welche Fehler wir gemacht haben, entzieht sich unserer Beurteilung. Wir können nur nochmals ausdrücklich betonen, dass sich unsere Erbsenpflanzen durchaus normal und kräftig entwickelt haben, und dass höchstens ein sehr viel dichterer Stand vielleicht doch zur Vermehrung der produzierten Pflanzenmasse beigetragen haben könnte, trotzdem oben auf die Unabhängigkeit der Ernte von der Pflanzenzahl hingewiesen wurde. Andererseits kann es zu unserer Entlastung dienen, LIEBSCHER<sup>2</sup>) auf ähnlichen Bodenarten als die von uns benutzten nur 13.58—16.77 g Trockensubstanz mit 0.3991—0.4656 g Stickstoff resp. 18.54-28.88 g Trockensubstanz mit 0.5055 bis 0.6929 g Stickstoff bei Anwendung von 13.05 resp. 14.14 kg Bodentrockensubstanz geerntet hat.

Wir gelangen nunmehr zur Besprechung der Senfversuche, deren Ergebnisse sich in nachstehender Übersicht (S. 138 und 139) verzeichnet finden.

Es könnte Befremden erregen, dass die Bodenuntersuchungen überhaupt noch Aufnahme gefunden haben, trotzdem ihre Fehlerhaftigkeit oben dargethan wurde. Dieselben sollen auch nur

<sup>1)</sup> Die Stickstoffdungung der landw. Kulturpflanzen, S. 332.

<sup>2)</sup> Journal f. Landw., l. c. S. 161.

Übersicht über die Re-

No. Be-		n vor d	er Ernte	Stic	Stickstoffzufuhr				
Ge- fässe lung der G fässe	e- wicht		ckstoff	Düngung	Saat- gut Wasser z. Begiessen u. Lymphe		in Boden Düngung u. s. w.		
	kg	º/o	g	g	g	g	g		
89 44 62 63 64 65 69 65 65 65 65 65 65 65 65 65 65 65 65 65	25.71 25.68 25.60	0.0412 0.0374 0.0372 0.0380 0.0380 0.0392 0.0392 0.0392 0.0392 0.0372 0.0374 0.0363 0.0380 0.0373 0.0383	10.5966 9.5707 9.4079 9.7660 10.4318 10.1416 9.9367 10.0234 10.1018 9.7736 9.5641 9.5530 9.5744 9.3218 9.9600 9.0218 9.5413 9.5712	\begin{cases}	0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077 0.0077	0.0059 0.0059 0.0059 0.0101 0.0102 0.0102 0.0096 0.0102 0.0096 0.0138 0.0149 0.0151 0.0081 0.0077 0.0077	10.6102 9.5848 9.4215 10.9838 11.8595 9.9540 10.0418 10.1191 10.9951 10.7758 9.5902 9.8872 9.8754 10.2446 10.7627 10.7981		

der Vollständigkeit halber, um uns keiner Unterlassungssünde schuldig zu machen, berücksichtigt werden. Eine Beziehung zwischen den Ernteerträgen und dem "scheinbaren" Gehalt der betreffenden Gefässe an Stickstoff wird man aus den mitgeteilten Zahlen schwerlich herauszulesen vermögen. Um einen Überblick in gedachter Richtung leichter gewinnen zu können, haben wir bei jedem ersten Gefäss der aus je drei Töpfen bestehenden 6 Versuchsreihen berechnet, wieviel Stickstoff von je 100 Teilen Bodenstickstoff in die Ernteprodukte übergegangen ist, und haben dann weiter ermittelt, wie hoch die Stickstoffernte bei den beiden Parallelgefässen hiernach hätte sein müssen, falls diese thatsächlich in einem regelmässigen Abhängigkeitsverhältnis zum "scheinbaren" Stickstoffgehalt des Bodens (mit Einschluss der Düngung u. s. w.) stände. Als Beispiel für die gewählte Art der Berechnung diene die erste Versuchsreihe.

, 63. 
$$\frac{9.4215 \text{ g B.} \times 4.29}{100} = 0.4042 \text{ g}$$

No. 61.  $\frac{10.6102 \text{ g Bodenstickstoff}: 100 = 0.4558 \text{ g Erntestickstoff}: x = 4.29.}{100}$  $\frac{9.5843 \text{ g B.} \times 4.29}{100} = 0.4112 \text{ g Erntestickstoff.}$ 

sultate der Senfversuche.

Bode	n nach d	er Ernte		Ernte		Stickstoff	Stickstoff- Gewinn (+)
Ge- wicht	Stickstoff		Luft- trocken- substanz	trocken- Stickstoff		in Boden und Ernte	· raho
kg	º/o	g	g	0/o	g	g	g
26.79 27.01 26.37 26.32 25.77 26.30 27.22 26.86 26.91 26.20 26.27 27.16 27.36 27.23 26.36 27.23 26.36	0.0349 0.0330 0.0344 0.0348 0.0344 0.0329 0.0333 0.0331 0.0338 0.0366 0.0371 0.0365 0.0348 0.0374 0.0365	9.3497 8.9133 9.0712 9.1594 8.8649 8.6527 9.0643 8.8907 9.0956 8.7856 9.7856 9.7462 9.9134 9.8222 9.4760 9.8586 9.6433 10.0206	30.9 24.5 27.5 66.5 73.7 73.5 30.2 31.5 28.6 70.2 67.2 68.2 15.1 14.0 15.3 64.1 62.5 60.5	1.475 1.800 1.455 2.210 2.010 1.980 1.365 1.375 1.530 2.235 2.170 1.090 1.005 1.035 1.850 1.945 1.950	0.4558 0.4410 0.4001 1.4696 1.4814 1.4553 0.4122 0.4331 0.4376 1.5690 1.5019 1.4799 0.1646 0.1407 0.1584 1.1859 1.2156 1.1798	9.8055 9.8548 9.4718 10.6290 10.8468 10.1080 9.4765 9.8288 9.5882 10.3546 11.0911 11.2261 10.0780 9.9629 9.6844 11.0445 11.04589 11.2004	- 0.8047 - 0.2800 + 0.0498 - 0.8548 - 1.8084 - 1.2515 - 0.7175 - 0.5859 - 0.6405 + 0.8044 + 0.4508 + 0.4878 + 0.6257 - 0.8410 + 0.7999 + 0.0962 + 0.4078

Die folgende Tabelle enthält die in dieser Weise gewonnenen Zahlen.

	No.	Erntes	tickstoff	TD:#*
der	Gefässe	gefunden	berechnet	Differenz
(	61	0.4558		_
- {	62	0.4410	0.4112	0.0298
Ų	63	0.4001	0.4042	+0.0041
(	64	1.4696		
- {	65	1.4814	1.5587	+0.0773
Ų	66	1.4553	1.5199	+0.0646
(	67	0.4122		_ ′
₹	68	0.4331	0.4157	<b>— 0.0174</b>
Ų	69	0.4377	0.4189	- 0.0187
(	70	1.5690		
₹	71	1.5019	1.5393	+0.0374
- (	72	1.4799	1.5377	+0.0578
(	73	0.1646	_	· <del>-</del>
₹	74	0.1407	0.1606	+0.0199
- (	75	0.1584	0.1716	+0.0132
(	76	1.1859		<u> </u>
₹	77	1.2156	1.2463	+0.0307
Ų	<b>78</b>	1.1798	1.2498	+0.0700

Nur in einem Falle (No. 63) ist die berechnete Differenz so gering, dass man die im Vergleich zu No. 61 erheblich niedrigere Stickstoffernte auf den gleichfalls sehr viel geringeren "scheinbaren" Gehalt des Bodens an Stickstoff zurückführen könnte. Im Übrigen lassen uns auch hier wieder die Erdanalysen im Stich, denn häufig geht ein hoher Stickstoffgehalt des Bodens mit einer niedrigen Stickstoffernte Hand in Hand und umgekehrt, was sich eben darin ausprägt, dass obige Differenzen völlig unregelmässige Schwankungen erkennen lassen. Wir haben deshalb ausdrücklich die Bezeichnung "scheinbarer" Stickstoffgehalt des Bodens gewählt, um hierdurch anzudeuten, dass wir diesen Zahlenangaben keinen Wert beimessen.

Diese Aufassung wird durch die gezogene Stickstoffbilanz bekräftigt. Letztere könnte allerdings auf den ersten Blick den Eindruck erwecken, als führten unsere Versuche zu einer Bestätigung der von Liebscher behaupteten Thatsache, dass der Senf unter günstigen Bedingungen zu den stickstoffsammelnden Pflanzen gehört. Die nicht sterilisierten Vegetationsgefässe weisen nämlich mit einer Ausnahme einen Stickstoffgewinn auf, von den sterilisierten, geimpften und mit Salpeter gedüngten Töpfen lassen wenigstens 2 das gleiche Verhalten erkennen, während im übrigen mit einer Ausnahme oft recht erhebliche Stickstoffverluste zu verzeichnen sind. Aber hieraus würde sich ergeben, dass der nicht sterilisierte Boden auch ohne Salpeterzufuhr stickstoffsammelnd gewirkt hätte, im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen der sterilisierten und geimpften Reihe und im Widerspruch zu den Liebscher schen Feststellungen. Wir brauchen uns wohl schwerlich dagegen zu verwahren, dass wir dies etwa als eine neue Errungenschaft unserer Versuche hinstellen möchten. Im Gegenteil, die Stickstoffbilanz macht bei den gleichartigen Parallelversuchen so wunderbare Sprünge, dass derselben leider jede Beweiskraft abgesprochen werden Eine gedrängte Übersicht fraglicher Ergebnisse wird dies besser veranschaulichen.

		Stickstoff bilanz
Sterilisiert	ohne Düng	ung + 0.0498 bis - 0.8047, im Mittel $-0.3283$
Stermister	mit "	-0.3548 , $-1.3034$ , , , $-0.9699$
Sterilisiert u. geimpft {	ohne "	-0.4775  bis -0.7175,  ,  -0.5936
poermister of Reimbir	mit "	+0.4503 ,, $-0.6405$ , ,, ,, $+0.0381$
Nicht sterilisiert .	ohne "	+0.6257 , $-0.3410$ , , , $+0.2575$
Tricit accititator	mit "	+0.7999 , $+0.0962$ , , , $+0.4345$

Die zu Tage tretenden Differenzen bei den sterilisierten Töpfen könnten dadurch bedingt sein, dass infolge des Erhitzens auf höhere Temperatur ein Verlust an Stickstoff, wie dies LIEBSCHER 1) festgestellt haben will, in verschiedenem Grade eingetreten wäre. Diese Verlustquelle müsste sich aber auf die den Pflanzen am leichtesten zugänglichen Stickstoffverbindungen des Bodens erstreckt haben, und hätte deren verschiedengradige Wirkung deshalb auch in bedeutenden Abweichungen der Ernteergebnisse zum Ausdruck gelangen müssen, wofür indessen jeder Anhalt fehlt. 2) Ausserdem bleiben die nicht minder grossen Schwankungen bei den nicht sterilisierten Töpfen bestehen, und hier erübrigt endlich noch ein Hinweis auf das zwischen Stickstoffgewinn und Ernteergebnis hervortretende Missverhältnis; die Mikroorganismen müssten pro nihilo gesammelt haben.

Im allgemeinen wird man finden, dass bei der Bilanz die höchsten Sticksoffverluste in denjenigen Fällen zu verzeichnen sind, in welchen der Erbsenboden "scheinbar" die grössten Stickstoffmengen gesammelt hatte und umgekehrt. Die fehlerhaften Analysen dieses Bodens haben daher unserer Auffassung nach in erster Linie dazu beigetragen, ein derartig verworrenes Bild von dem Stickstoffsammeln des Senfs zu zeitigen und die Untersuchungen des Senfbodens, denen wir übrigens ebenfalls nur sehr bedingungsweise glauben trauen zu können, haben dann natürlich nichts mehr zu retten vermocht.

Unsere Versuche sind hiernach, soweit sie die Aufstellung einer Stickstoffbilanz betreffen, völlig resultatlos verlaufen und können dieselben höchstens das Verdienst für sich in Anspruch nehmen, dass sie erneut zeigen, wie ungemein schwierig es ist, Stickstoffbestimmungen im Boden mit einer für derartige Er-

1) cfr. oben S. 120; nähere Angaben fehlen bislang.

<sup>2)</sup> Wir wollen nicht versäumen, auch noch folgende "Möglichkeit" zu erwähnen. No. 64 weist in der betreffenden Reihe den niedrigsten Stickstoffgehalt im Boden und den niedrigsten Stickstoffverlust auf, No. 65 genau die umgekehrten Verhältnisse. Aus No. 65 sind, so wäre zu folgern, beim Sterilisieren die grössten Stickstoffmengen entwichen; dadurch hat ein Ausgleich im Bodenstickstoffgehalt stattgefunden und die Erklärung für gleiche Ernteerträge ist gefunden. Es hätte also eine dem höheren Stickstoffgewinne beim Erbsenanbau in No. 65 genau entsprechende höhere Stickstoffmenge verloren gehen müssen. Über die Besprechung eines derartigen Zufalls kann wohl zur Tagesordnung übergegangen werden.

örterungen ausreichenden absoluten Schärfe und Sicherheit auszuführen.

Zu einem erfreulicheren Ergebnis gelangt man dagegen, wenn man die Ernteziffern näher ins Auge fasst. Um dies zu erleichtern folgt hier zunächst wieder ein Auszug aus der oben mitgeteilten grösseren Tabelle:

No.		G 40	Lufttr subs	ocken- tanz	Stickstoff			
der Ge- fässe	Behandlung d	er Gelasse	einzeln im Mittel			einzeln	im Mittel	
			g	g	º/o	g	g	
61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76	Sterilisiert Sterilisiert und geimpft Nicht sterilisiert	Ohne Düngung  Mit Düngung  Ohne Düngung  Mit Düngung  Ohne Düngung  Mit Düngung  Mit Düngung	30.9 24.5 27.5 66.5 73.7 73.5 30.2 31.5 28.6 70.2 67.2 68.2 15.1 14.0 15.3 64.1 62.5 60.5	\begin{cases} 27.6 \\ 71.2 \\ 30.1 \\ 68.5 \\ 14.8 \\ 62.4 \end{cases}	1.980 1.365 1.375 1.530 2.235 2.235 2.170 1.090	0.4558 0.4410 0.4001 1.4696 1.4814 1.4553 0.4122 0.4331 0.4376 1.5690 1.5019 1.4799 0.1646 0.1407 0.1584 1.1859 1.2156	\begin{align*} 0.4323 \\ 1.4688 \\ 0.4276 \\ 1.5169 \\ 0.1546 \\ 1.1938	

Die Trockensubstanz zeigt nur bei den Parallelversuchen der ersten beiden Reihen etwas erheblichere Abweichungen; dieselben werden aber dadurch wieder ausgeglichen, dass der prozentische Stickstoffgehalt des Senfs sich hier, mit Ausnahme von No. 63, im umgekehrten Verhältnis zur Höhe der Ernte bewegt. Die Stickstoffernte schwankt infolgedessen nur innerhalb sehr enger Grenzen; die grösste Differenz beträgt (70 und 72) 0.0891 g. 1) Es liegt deshalb durchaus kein Grund für ein

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bei den 1892 er Versuchen Liebschers betragen die höchsten Differenzen:

beim Senf . . . . . 0.1844 g,

<sup>&</sup>quot; Hafer und Klee . . 0.4629 "
" Hafer . . . . 0.1896 " u. s. w.

etwaiges Ausschalten dieses oder jenes Gefässes vor, wir sind vielmehr vollberechtigt, bei den späteren Erörterungen die berechneten Mittelzahlen zu verwenden.

Die Senfpflanzen haben sich in den mit Salpeter gedüngten Gefässen sehr kräftig entwickelt, was auch die beigefügte Tafel, auf welcher je ein Topf der 6 Versuchsreihen nach einer photographischen Aufnahme abgebildet ist, zur Anschauung bringt. Die Ernten waren dementsprechend in normaler Weise ziemlich hoch. Zum Vergleich sei folgendes angeführt. WAGNER 1) erntete in Gefässen, welche die gleiche Grösse wie die unsrigen besassen, auf Lehmboden mit 1.5 g Nitratstickstoffdüngung, im Mittel 81.1 resp. 82.1 g Trockensubstanz mit 0.876 resp. 0.928 g Stickstoff. Liebscher erzielte 18912) in kleineren Gefässen (17 kg Bodentrockensubstanz) mit 0.9528 g Salpeterstickstoff, 57.9 g Trockensubstanz und 1.3197 g N; der betreffende Boden muss aber nicht unerhebliche Mengen assimilierbaren Stickstoffs enthalten haben, denn in den ungedüngten Töpfen belief sich die Stickstoffernte auf 0.3584 g. Ganz abweichend hiervon gestalteten sich die Versuchsergebnisse desselben Forschers 1892.\*) Die mehrfach von denselben Gefässen entnommene Senfernte ergab 70.4 g Trockensubstanz und 2.5404 g N. also trotz der erheblich geringeren Bodenmenge (in beiden Fällen von gleicher Beschaffenheit) und trotz einer etwas schwächeren Stickstoffdüngung fast doppelt soviel Stickstoff, als im vorhergehenden Jahre. Die Trockensubstanzmengen weichen dagegen in den beiden Vergleichsjahren nur wenig von einander ab, so dass der soeben berührte Unterschied fast ausschliesslich auf den sehr hohen prozentischen Stickstoffgehalt (im Mittel 3.6081 °/a) der 1892 er Senfpflanzen zurückzuführen ist. Da die von uns gezogenen gedüngten Pflanzen im Mittel nur 2.068% enthalten haben, so könnte hieraus der Einwand abgeleitet werden, dass dem Senf in unseren Versuchen keine genügende Menge Bodenund Düngerstickstoff zur Verfügung gestanden hätte, und dass infolgedessen eine Stickstoffsammlung von vornherein ausgeschlossen gewesen wäre. Demgegenüber haben wir zu bemerken. dass der von Liebscher 1892 gefundene Stickstoffgehalt ent-

<sup>1)</sup> l. c. S. 418.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) l. c. S. 169.

<sup>3)</sup> l. c. S. 176. Die Gefässe enthielten 10.65 kg Bodentrockensubstanz mit 15.65 g N, Düngung = 0.816 g Nitrat N.

schieden als ein aussergewöhnlich hoher bezeichnet werden muss, und hieran ändert auch die Thatsache nichts, dass Wagner gelegentlich ähnlich hohe Resultate gefunden hat, worauf Liebscher sich ausdrücklich beruft.<sup>1</sup>) In den betreffenden Fällen<sup>2</sup>) wurde nämlich der Senf als Nachfrucht auf Bodenparzellen von 60 cm Durchmesser angebaut, auf denen vorher z. B. 432.2 g Körner und Stroh von Pferdebohnen geerntet waren. Wie steht es nun mit dem Stickstoffgehalt der Senftrockensubstanz? Am besten wird es sein, die Originalzahlen ohne Auswahl reden zu lassen.

Vorfrucht und Düngung der Vorfrucht	Ernte an Senf- Trockensubstanz	Stickstoff in je 100 g Trockensubstanz		
N g	· <b>g</b>	g		
( 0	15.2	3.05		
Buschbohnen . { 3	17.0	3.18		
Buschbohnen . $ \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 3 \\ 6 \end{array} \right. $	17.5	3.03		
( 0	12.8	3.20		
Pferdebohnen { 3	14.7	3.36		
$\begin{array}{c} \textbf{Pferdebohnen} & \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 3 \\ 6 \end{array} \right. \end{array}$	16.0	3.31		
	9.1	3.09		
Hafer $\ldots$ $\begin{cases} 0\\3\\6 \end{cases}$	2.1	2.81		
l 6	4.6	2.87		
Gerste $\ldots$ $\begin{cases} 0 \\ 3 \\ 6 \end{cases}$	32.9	2.36		
Gerste 3	24.1	2.81		
l 6	8.9 <sup>3</sup> )	3.29		
( 0	24.7	2.30		
Weizen $\begin{cases} 0 \\ 3 \\ a \end{cases}$	8.9	3.16		
1.0	7.3	2.94		
( 0	31	2.78		
Möhren 3	2.5	3.13		
$ \mathbf{M\"ohren}  \cdot  \cdot  \cdot  \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 3 \\ 6 \end{array} \right. $	2.6	3.09		

Also thatsächlich, die Senftrockensubstanz kann unter Umständen 5.00°/o Stickstoff enthalten, aber jeder unbefangene Leser wird gleichzeitig zugeben, dass es sich um durchaus anormale Verhältnisse gehandelt haben muss, worauf bereits Wagner ) mit Recht hingewiesen hat. Denn wie soll man es sich sonst erklären, dass von so grossen Parzellen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Landw. Presse 1894, No. 13, S. 111. Es liegt uns völlig fern, in den hierüber zwischen den Genannten entbrannten Streit eingreifen zu wollen. Wir müssen jedoch zu der aufgeworfenen Frage, soweit dieselbe unsere Versuche berührt. Stellung nehmen.

<sup>2)</sup> WAGNER 1. c. S. 402.

s) Senf mit 2.5 g Stickstoff ergab 21.6 g Trockensubstanz mit 5.00°/<sub>0</sub> Stickstoff.

<sup>4)</sup> Presse 1894, No. 7, S. 55.

Man achte ferner darauf, dass mehrfach ein Sinken des Stickstoffgehalts bemerkbar wird, wenn die Trockensubstanzernte steigt. Irgend ein Produktionsfaktor besonderer Art muss unzeifelhaft bei diesen Versuchen die normale Entwicklung des Pflanzenwachstums beeinträchtigt haben, auf dessen Natur wir nicht näher einzugehen brauchen, da es uns lediglich darauf ankommen kann, die Thatsache selbst festzustellen. Aus diesem Grunde dürfte Liebscher mit dem Hinweis auf diese Zahlen keinen glücklichen Griff gethan haben; denn dieselben beweisen nur, dass bis zur Veröffentlichung seiner Versuche unter normalen Bedingungen niemals ein so aussergewöhnlich hoher Stickstoffgehalt in der blühenden Senfpflanze gefunden worden ist, 1) und hiermit glauben wir den oben berührten eventuellen Einwand erledigt zu haben.

Vergleicht man die entsprechenden Erntemittelzahlen unserer Versuchsreihen miteinander, so erkennt man sofort den bedeutenden Einfluss, welchen das Erhitzen der Erde mit gespanntem Wasserdampf auf die Assimilationsfähigkeit der darin enthaltenen Stickstoffverbindungen ausgeübt hat.

	Ungedü	ngt	Gedüngt		
	Trockensubstanz	N	Trockensubstanz	N	
Die sterilisierten Ge-	∫ 27.6 g	0.4323 g	71.2 g	1.4688 g	
fässe ergaben	30.1 ,,	0.4276 "	68.5 ,	1.5169 ,,	
Die nicht sterilisierten	14.8 "	0.1546 "	62.4 ,,	1.1938 "	

Im äusseren Habitus der Pflanzen machte sich dieser Umstand bereits sehr frühzeitig deutlich bemerkbar, und die beigefügte Tafel veranschaulicht dies ebenfalls.

Wie aus dem Gesagten bereits hervorgeht, sind wir in Übereinstimmung mit Liebscher der Ansicht, dass es sich hierbei um einen Aufschliessungsprozess der schwerlöslichen Stickstoffverbindungen des Bodens handelt. Die zweite Möglichkeit, dass durch die Sterilisation die auf eine Thätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführenden Stickstoffverluste im Boden während der Vegetationszeit verhindert oder doch wenigstens eingeschränkt würden, scheint uns ausgeschlossen zu sein. Wäre dies der Fall, so hätte die Stickstoffdüngung in den sterilisierten

<sup>3)</sup> Nobbe und Hiltner (Versuchs-Stationen Bd. XLV., S. 156) fanden in einem Falle 4.40% N; doch muss die betreffende Ernte in einem sehr frühen Vegetationsstadium erfolgt sein, denn 10 Pflanzen lieferten nur 2.383 g Trockensubstanz.

Gefässen eine bessere Ausnutzung erfahren müssen als in den übrigen, und wir werden zu zeigen haben, dass in gedachter Richtung keine Unterschiede bestehen. Über die von Liebschen während des Sterilisierens beobachteten Stickstoffverluste vermögen unsere Versuche nichts auszusagen.

- . Falls die Senfpflanze bei reichlicher Stickstoffdüngung und bei Gegenwart der Knöllchenbakterien wirklich befähigt ist, Stickstoff zu sammeln, so muss dies auch in unseren Ernteergebnissen zum Ausdruck kommen. Die nötigen Vergleichsobjekte sind in jeder Richtung vertreten: sterilisierte und nicht sterilisierte, geimpfte und nicht geimpfte, gedüngte und nicht gedüngte Gefässe. Weitere Kombinationsmöglichkeiten liegen unseres Erachtens nicht vor. Erzielt man mit Senfkulturen, denen man die von Liebscher verlangten günstigsten Vegetationsbedingungen gewährt, keine höheren Stickstoffernten, als bei Ausschluss des für das Stickstoffsammeln wichtigsten Faktors, der Mikroorganismen, so wird man auch von keiner Verwertung des elementaren Stickstoffs durch die Pflanzengattung reden dürfen. Unabhängig von der Stickstoffbilanz im Boden müssen unsere Versuche demnach Aufschluss über die gestellte Frage zu liefern im Stande sein. In dieser Richtung lässt sich nun folgendes feststellen.
- 1. Die sterilisierten und geimpften Gefässe lieferten ungedüngt fast genau die gleiche, gedüngt eine etwas höhere Stickstoffernte als die gleichartig behandelten sterilisierten, aber nicht geimpften Töpfe.

		Ungedüngt	Gedüngt
I. Sterilisiert		a) 0.4323	b) 1.4688
TT	und geimnft.	a) 0.4276	b) 1.5169

Es würde uns aber höchst gewagt erscheinen, das geringe Plus bei II b gegenüber Ib auf die Mitwirkung der Knöllchenbakterien schieben zu wollen, wenn wir auch keine bestimmte andere Erklärung hierfür anzugeben vermögen. Vielleicht hat bei der Sterilisation (namentlich von No. 70) eine etwas vermehrte Aufschliessung der Stickstoffverbindungen des Bodens stattgefunden; aber dies ist selbstverständlich eine ungewisse Vermutung.

2. Die nicht sterilisierten Gefässe weisen infolge ihres geringeren Gehalts an assimilierbarem Bodenstickstoff eine geringere Stickstoffernte auf als die übrigen Töpfe und sind daher mit

letzteren nicht direkt vergleichbar. Diesem Übelstand lässt sich jedoch in einfachster Weise dadurch abhelfen, dass man die auf den ungedüngten Gefässen gewonnenen Stickstoffmengen von den entsprechenden Zahlen der gedüngten Töpfe in Abzug bringt. Der ungleichmässige Faktor "Boden" wird hierdurch eliminiert, so dass die Wirkung des Düngers event, unter Zutritt des gesammelten Stickstoffs rein zum Ausdruck gelangt, Wir finden auf diesem Wege:

Sterilisiert Nicht Sterilisiert und geimpft sterilisiert

Stickstoffernte nach Abzug des

"Bodenstickstoffs" . . . . 1.0365 g1.0893 g 1.0392 g

Auch hier besitzen die sterilisierten und geimpften Gefässe einen kleinen Vorsprung; dieser ist jedoch so gering, dass demselben unserer Ansicht nach kein Gewicht beigemessen werden darf. Die sterilisierten und die nicht sterilisierten Töpfe führen ferner zu fast absolut gleichen Ergebnissen, und diese besagen demnach, dass die Bodenbakterien keinen Einfluss auf die Gestaltung der Stickstoffernte ausgeübt haben. Man wird kaum fehlgehen, wenn man hieraus einen in gleicher Richtung liegenden Rückschluss auf die geimpften Kulturen macht. Die einzige Möglichkeit einer anderen Deutung unserer Versuchsresultate würde in der Annahme gleichmässigen Stickstoffsammelns bei allen neun Gefässen zu erblicken sein unter der Voraussetzung. dass die Sterilisation nicht völlig gelungen wäre. Es müsste aber einerseits als höchst wunderbar bezeichnet werden, wenn wiederholtes Erhitzen des Bodens unter Dampfdruck keinerlei Wirkung auf die Knöllchenbakterien ausgeübt haben sollte, und andererseits liegt überhaupt kein Grund vor, auf die Verwertung elementaren Stickstoffs zurückzugreifen; die gewonnenen Stickstoffernten (nach Abzug des "Bodenstickstoffs") erklären sich vielmehr in ungezwungener Weise aus der Höhe der verabreichten Stickstoffdüngung. Letztere betrug pro Gefäss 1.2 g, und die hierdurch erzielte Mehrernte enthielt im Mittel sämtlicher Versuche 1.055 g. Die natürlichen Quellen haben somit in unseren Versuchen zur Deckung des Stickstoffbedarfs der Senfpflanzen vollständig ausgereicht, und so lange dies der Fall ist, wird man gut thun, von weiteren Spekulationen Abstand zu Der Einwand, dass die im Boden sich abspielende Denitrifikation nicht genügend berücksichtigt sei, dass der Pflanze auf diesem Wege grössere Mengen des Düngerstickstoffs

entzogen würden, und dass hierfür der elementare Stickstoff kompensierend einzutreten habe, wird gewiss nicht ernsthaft erhoben werden. Mit einer derartigen Argumentation liesse sich alles, schliesslich sogar die völlige Wirkungslosigkeit des Nitratstickstoffs beweisen.

Vorstehende Erörterungen führen uns schliesslich zu einer Besprechung des "Ausnutzungskoeffizienten" unserer Stickstoffdüngung durch den Senf. Derselbe berechnet sich aus obigen Angaben auf 87.5%, d. h. von 100 Teilen Düngerstoff sind in der dadurch erzielten Mehrernte 87.5 Teile Stickstoff enthalten. Was ist in dieser Beziehung von anderer Seite gefunden worden? WAGNER 1) schreibt: "In abgerundeten Zahlen haben demnach die Kulturpflanzen von je 100 Teilen in der Düngung gegebenen Salpeterstickstoffs die folgenden Stickstoffmengen zur Produktion von Erntesubstanz verwendet: Senf und Rüben 55, Gerste, Sommerweizen und Sommerroggen 60, Lein und Hafer 75, Möhren und Kartoffeln 90 Teile." Diese Zahlen lassen sich iedoch mit den unsrigen nicht direkt vergleichen, weil Wagner nur die oberirdische Erntesubstanz 2) berücksichtigt, wir dagegen die ganze Pflanze mit Einschluss der Wurzeln untersucht haben. Einen ungefähren Massstab für die hierdurch bedingten Unterschiede vermögen folgende Angaben zu liefern, die wir aus WAGNER'schen Versuchen 8) entnommen resp. berechnet haben.

Der Stickstoff-Ausnutzungs- koeffizient betrug:	mit Einschluss der Wurzeln	bei Ausschluss der Wurzeln	
bei Gerste	. { 96 95	68 70	
"Rübsen	. { 91 93	82 83	

Andererseits würde sich, falls wir den Senf hätten ausreifen lassen, wie dies Wagner gethan hat, höchst wahrscheinlich eine noch etwas bessere Verwertung des Nitratstickstoffs ergeben haben. Ferner muss es auffallen, das Wagner für obige Zusammenstellung beim Senf nur eine Versuchsreihe (14) benutzt, während deren mehrere vorliegen, die ebenfalls, soweit wir die Sachlage zu überblicken vermögen, zu einem Vergleich herangezogen werden können. Die von dem genannten Forscher

<sup>1)</sup> Stickstoffdüngung, S. 99.

<sup>2)</sup> Selbstverständlich mit Ausschluss der Möhren und Kartoffeln.

<sup>3)</sup> Stickstoffdüngung, S. 315.

gefundenen Ausnutzungskoeffizienten für Nitratstickstoff durch den Senf betragen abgerundet:

```
Versuchsreihe 3c = 67 im Mittel = 67 , 14 = 58, 49, 57 , = 55 , 30a = 112, 113, 98, 85 , = 102^{1} , = 54
```

Wir wissen nicht, was Veranlassung gegeben hat, die Versuchsreihen 3 c, 30 a und 40 bei den angeführten Besprechungen auszuschliessen; es kommt uns auch lediglich darauf an, zu zeigen, dass die von uns gefundene Stickstoffverwertung keine aussergewöhnlich hohe, Bedenken erregende ist. Hierfür liefert uns auch Liebscher 2) einen weiteren Beleg. Derselbe fand 1891 bei einer Düngung mit 0.9528 g einen Mehrertrag von 0.9613 g Stickstoff, entsprechend dem Ausnutzungskoeffizienten 101. Diese Zahl, zusammengehalten mit den Ergebnissen der Wagnerschen Versuchsreihe 30a, könnte sogar, wir dürfen dies nicht verschweigen, der Theorie von der Fähigkeit des Senfs, Stickstoff zu sammeln, Nahrung zuführen; denn wie soll man sich den Mehrertrag von 12 resp. 13 resp. 1% über die theoretisch mögliche Düngerwirkung hinaus erklären? Es bleibt dies für uns eine offene Frage, deren Lösung vielleicht die Versuchsansteller liefern können.

Der Wagner'sche Stickstoffausnutzungskoeffizient für den Senf scheint uns aber auch unter Nichtberücksichtigung der Wurzeln reichlich niedrig bemessen zu sein. Diese Pflanze erweist sich bekanntlich für eine Stickstoffdüngung ausserordentlich dankbar, und Wagner³) selbst konstantiert in dieser Richtung folgendes, indem er schreibt: "Mit ganz ausserordentlicher Geschwindigkeit entwickelt sich der weisse Senf, wenn er mit Salpeter oder Ammoniaksalz gedüngt wird". Wie lässt sich hiermit die Annahme in Einklang bringen, dass er bezüglich seines Stickstoffausnutzungsvermögens unter den Kulturpflanzen die unterste Stufe einehmen soll? Wohlgemerkt, es handelt sich hierbei nicht etwa um die im Boden erst allmählich löslich werdenden Stickstoffverbindungen, welche für Pflanzen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Sollte in diesen Fällen vielleicht die Ernte mit Einschluss der Wurzeln in Ansatz gebracht sein? Aus dem Original ist dies nicht zu entnehmen.

<sup>2)</sup> Journal f. L., l. c. S. 169.

<sup>8)</sup> Stickstoffdüngung, S. 167.

mit rascher Entwicklung, kurzer Vegetationsperiode selbstverständlich schwerer zugänglich sind, sondern um den seiner ganzen Menge nach fertig zur Verfügung stehenden Nitratstickstoff. Auch das bei den verschiedenen Kulturpflanzen stärker oder schwächer ausgebildete Wurzelsystem kann — mit Ausnahme selbstverständlich der Kartoffeln und Möhren — zur Erklärung nicht herangezogen werden. Der Rübsen steht nach Wagner mit dem Senf auf gleich niedriger Stufe und bei ersterem ist der in den Wurzeln enthaltene Stickstoff geringer als bei der Gerste, trotzdem dieser ein höheres Ausnutzungsvermögen zugeschrieben wird. Wir berufen uns hierbei auf die angeführten Versuche Wagners, welche ergeben: 1)

Stickstondungung		Stickstoff in den Wurzel		
	$\mathbf{g}$	${f g}$		
1	ſ <b>-</b>	0.046		
Gerste	0.25	0.118		
	0.5	0.172		
	1 —	0.025		
Rübsen	0.25	0.048		
	0.5	0.075		

Hieraus erklärt es sich auch, dass die Ausnutzungskoeffizienten durch Ausschluss der Wurzeln bei der Gerste stärker sein können, als beim Rübsen, wie oben (S. 148) gezeigt wurde. Unsere Anschauung, dass der Senf die Fähigkeit besitzt, sich den ihm gebotenen löslichen Stickstoff rasch und vollständig dienstbar zu machen, dürfte eine weitere Stütze in den ebenfalls bereits citierten Versuchen Wagners finden, in welchen diese Pflanze dem Boden relativ grosse Mengen Stickstoff entzog, obgleich im übrigen anomale, die Entwicklung beeinträchtigende Vegetationsbedingungen geherrscht haben müssen.

Wir haben geglaubt, vorstehende Beweisführung, trotzdem dieselbe sehr lückenhaft genannt werden muss, nicht unterdrücken zu sollen, um wenigstens den Versuch zu machen, die Liebscherschen Untersuchungsergebnisse mit den unsrigen in einen gewissen Einklang zu bringen. Die aussergewöhnlich hohen Stickstoffernten, welche der Genannte beim Anbau von Senf, namentlich aber von Erbsen und Senf im Gemenge erzielt hat, lassen sich auch so erklären, dass man den Senf in die ihm von der Praxis noch vielfach zugeschriebene Rolle eines hervorragenden Stickstofferhalters wieder einsetzt. Der Senf entzieht

<sup>1)</sup> Stickstoffdüngung, S. 315.

dem Boden sehr rasch den assimilierbaren Stickstoff und macht die Erbsen dadurch stickstoffhungrig, befähigt sie zum Sammeln elementaren Stickstoffs in reichstem Masse. Gegen eine derartige Auslegung seiner Versuchsergebnisse verwahrt sich Liebscher allerdings ausdrücklich, aber wir möchten dieselbe doch wieder in den Vordergrund der Diskussion stellen, trotzdem wir für diese unsere Anschauung, wie gesagt, vorläufig kein schlagendes Beweismaterial beizubringen vermögen; sie bietet aber wenigstens den Vorteil, dass alsdann auf die Fähigkeit des Senfs unter Umständen 3 mal mehr Stickstoff sammeln zu können, als die Erbsen, verzichtet werden kann.

Die im letzten Satz enthaltene Theorie findet durch unsere Versuche keinerlei Stütze. Wir kommen vielmehr zu demselben Ergebnis wie Nobbe und Hiltner, 1) welche aus ihren, sich auf anderer Grundlage aufbauenden Untersuchungen den Schluss ziehen, dass der Senf nicht zu denienigen Pflanzen gehört, welche den elementaren Stickstoff der Luft zu verwerten vermögen. Die Genannten weisen ferner nach, dass der mit Senf. Buchweizen oder Hafer bestandene Boden zwar ebenfalls Stickstoff zu sammeln vermag, dass diese Stickstoffquelle aber, wie gesagt, nur der Erbse Nutzen gewährt. Bei dieser Sachlage verliert die Stickstoffbilanz und somit auch der Mangel einer solchen bei unseren Versuchen wesentlich an Bedeutung. Andererseits verschliessen wir uns jedoch nicht der Erkenntnis, dass es in gewisser Hinsicht wünschenswert gewesen wäre, wenn wir durch eine unanfechtbare Stickstoffbilanz eine Ergänzung unserer Resultate hätten beibringen können. Wie bereits erwähnt, werden wir versuchen, diese Lücke im kommenden Sommer auszufüllen, und hoffentlich gelingt es alsdann, die aus den Bodenuntersuchungen erwachsenden Schwierigkeiten sicher zu überwinden.

Jena, im Januar 1895.

<sup>1)</sup> l. c. — cfr. ferner die Arbeit von Lotsy, im Referat Birdermanns Centralblatt 1894, S. 534.



# Mitteilungen der Königl. pflanzenphysiologischen Versuchs-Station zu Tharand.

# LVI. Über die Bedeutung der Wurzelknöllchen von Alnus glutinosa für die Stickstoffernährung dieser Pflanze.

Von

Dr. L. HILTNER, Assistent.
(Hierzu Tafel II.)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung von R. Dinger. wird darauf hingewiesen, dass Nobbe und seine Mitarbeiter in ihren Publikationen die Erle als stickstoffsammelnde Pflanze bezeichneten, ohne zum Beweise hierfür irgend eines diesbezüglichen Versuchsergebnisses Erwähnung zu thun. Da auch von anderer Seite wirkliche Versuche darüber, ob die Erle infolge ihres Besitzes von Wurzelknöllchen ein den Leguminosen analoges Verhalten zeige, nicht vorlägen, so sei diese Frage noch als eine offene zu betrachten. Herr Dinger unternimmt es daher, den von ihm bisher vermissten Beweis zu führen, vermag aber allerdings auf Grund der von ihm angestellten Experimente das Vermögen der knöllchentragenden Erlenpflanze, den freien Stickstoff der Luft für sich zu verwerten, nur wahrscheinlich zu machen.

Wir müssen nun ohne weiteres dem Verfasser zugestehen, dass thatsächlich bisher eine Veröffentlichung über die seit einigen Jahren an der Versuchs-Station Tharand mit Alnus glutinosa ausgeführten Versuche noch nicht erfolgt ist. Aus den nachstehenden, auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofrat Nobbe erfolgenden Mitteilungen wird der Herr Verfasser aber

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) De els een stikstofverzamelaar. Landbouwkundig Tydschrift, Mai 1895, 167—192.

entnehmen, dass wir die Erle nicht blos "op anatomische gronden" in die Reihe der stickstoffsammelnden Pflanzen eingestellt haben.

Im August 1892 hatten wir in zwei fünflitrige Blumentöpfe mit einer sterilisierten Mischung von 1/2 Gartenerde und 1/2 Quarzsand je 5 Erlenkeimlinge eingesetzt. Die Erde des einen dieser Töpfe wurde bald nach dem Auflaufen der Pflänzchen mit einem Extrakt von Erlenknöllchen versetzt. Eine Wirkung dieser "Impfung" trat bis zur Zeit, zu welcher die beiden Töpfe in das Winterquartier geschafft werden mussten, nicht ein, insofern sich im Wachstum der Pflänzchen ein Unterschied nicht wahrnehmen liess. Im Frühjahr 1893 dagegen begannen die Erlen des geimpften Topfes bereits anfangs April zu ergrünen, während die nicht geimpften Pflanzen erst längere Zeit nachher ausschlugen und nur kümmerlich weiterwuchsen. Dieser auffallende Unterschied liess sich jedoch nicht auf eine Knöllchenwirkung zurückführen: denn als am 25. Mai eine Austopfung vorgenommen wurde, fanden sich nur an zweien unter den fünf geimpften Pflanzen kräftige Wurzelknöllchen vor, die drei anderen waren trotz der Impfung bis dahin vollständig knöllchenfrei geblieben. Wir haben deshalb, unter dem Vorbehalt, die Sache anderweit näher zu ergründen, in der Folge nur mehr die allein als normal zu betrachtenden Pflanzen des geimpften Topfes zu weiteren Versuchen herangezogen. Dieselben zeigten sämtlich lebhaften Zuwuchs, besassen tiefgrüne Blätter und liessen einen Unterschied zu Gunsten der beiden knöllchenbesitzenden Individuen nicht hervortreten. Eine der knöllchenfreien Pflanzen war zwar am Gipfel vertrocknet, hatte aber dafür zwei sehr kräftige, grünbelaubte Seitentriebe gebildet; obgleich sie sich im weiteren Verlauf des Versuches den beiden anderen knöllchenfreien Pflanzen gleich verhielt, ist sie, weil vergleichbare Messungen an ihr sich nicht gut ausführen liessen, in den beiden folgenden Tabellen nicht mit aufgeführt.

Die 4 übrigen Erlenpflänzchen wiesen am 25. Mai folgende Grössenverhältnisse auf:

					Vorjähriger	Blätter am	•
				Höhe	Trieb		Grösstes Blatt
				$\mathbf{m}\mathbf{m}$	mm		$\mathbf{m}\mathbf{m}$
No.	1	mit	Knöllchen	230	105	7	80/60
n	2	,,	,,	230	95	6	80/60
"	3	ohne		230	110	7	70/60
,,	4	77	"	155	70	6	65/45

Die etwas geringeren Masse bei der Pflanze No. 4 stehen angesichts des Verhaltens von No. 3 selbstverständlich nicht mit dem Mangel an Knöllchen in Beziehung. Die Knöllchen hatten demnach bisher weder eine schädliche noch eine nützliche Wirkung bethätigt. Es wäre aber falsch gewesen, daraus nun zu schliessen, dass die Erlenknöllchen für die Ernährung der Pflanzen bedeutungslos seien; denn vielfache von uns ausgeführte Versuche mit Leguminosen, insbesondere mit Robinia, haben zu dem Ergebnis geführt, dass die Wirkung der Knöllchen an den oberirdischen Organen erst in Erscheinung tritt, sobald der Bodenstickstoff zu mangeln beginnt. Verhielt sich die Erle analog, so konnte in fünflitrigen Blumentöpfen, die zur Hälfte mit guter Gartenerde gefüllt waren, durch fünf kleine Erlenpflänzchen unmöglich der vorhandene Stickstoff bereits erschöft sein. In dieser Erwägung beschlossen wir, die fünf Pflanzen in völlig stickstofffreien, mit den übrigen Nährstoffen genügend versehenen Quarzsand zu vereinzeln. Dies geschah am 25. Mai 1898. Bereits ungefähr 8 Tage nach diesem Umsetzen traten unserer Erwartung entsprechend auffallende Unterschiede zwischen den Erlenpflänzchen hervor. Die beiden knöllchenbesitzenden liessen nicht die geringste Störung des Zuwachses erkennen, ihre Blätter behielten die von Anfang an vorhandene dunkelgrüne Farbe; die der Knöllchen ermangelnden Pflanzen dagegen zeigten nur mehr äusserst geringen Zuwachs, und ihre Blätter wurden von Tag zu Tag gelber.

Wie sehr sich diese Unterschiede in verhältnismässig kurzer Zeit verschärften, ergiebt sich aus folgenden Resultaten einer am 11. Juli ausgeführten Messung:

					Blätter am	
				Höhe	diesjährigen Trieb	Grösstes Blatt
				mm		mm
No.	1	mit	Knöllchen	430	14	142/112
n	2	,,	,,	490	14	165/120
n	3	ohne	,,	260	9	75/60
n	4	n	n	180	8	68/45

Während also die Pflanzen 3 und 4 im Laufe von 7 Wochen im Mittel nur um 27.5 mm zugewachsen waren, hatten die Pflanzen 1 und 2 das Doppelte der ursprünglichen Höhe von 230 mm erreicht. Bei letzteren waren ausserdem kräftige. dunkelgrünbelaubte Seitensprosse zur Entwicklung gelangt, und

am Hauptspross nahm die Grösse der Blätter von unten nach oben bedeutend zu. Bei den Vergleichspflanzen aber war das Verhältnis gerade umgekehrt; das Wachstum zeigte bei diesen seit mehreren Wochen vollständigen Stillstand, und die Vergilbung der klein bleibenden Blätter war derart fortgeschritten, dass sie dem Absterben nahe waren und teilweise abzufallen begannen. Als am 20. Juli die am 25. Mai einander fast vollständig gleichen Pflanzen No. 1 und 3 photographiert wurden, hatte erstere nahezu die dreifache Höhe der letzteren erreicht. (Vergl. Tafel II.)

Sonach konnte kaum ein Zweifel mehr darüber bestehen, dass die Erlenpflanze durch den Besitz von Wurzelknöllchen in hohem Grade befähigt wird, sich den freien Luftstickstoff dienstbar zu machen. Das Verhalten der Pflanzen, die der Knöllchenwirkung entbehrten, lässt aber zugleich noch eine andere Folgerung zu. Die anfangs kräftig entwickelten, normal funktionierenden Blätter derselben hatten durchaus nicht vermocht, durch Aufnahme von Stickstoff aus der Luft über den Mangel dieses Elements nach dem Umsetzen in stickstofffreien Quarzsand hinwegzuhelfen. Es ist dadurch in einfachster und unzweideutigster Weise eine neue Widerlegung jener Anschauung gegeben, nach welcher alle grüne Pflanzen durch ihre Blätter den atmosphärischen freien Stickstoff aufzunehmen befähigt sein sollten, sobald sie einmal die Jugendperiode hinter sich hätten.

Wollte man diesem Resultate gegenüber geltend machen, dass die Blätter nur versagt hätten, weil die Pflanzen in einem zu ungünstigen Nährmedium gezogen wurden, so würde einem derartigen Einwand durch den Hinweis auf das weitere Verhalten der Versuchspflanzen begegnet werden. Wir haben nämlich verhältnismässig frühzeitig durch beiliegende Photographie (Tafel II) die zwischen denselben hervorgetretenen Unterschiede fixiert. weil wir bereits am 18. Juli die auffallende Beobachtung machten, dass bei allen (drei) bisher so kümmerlich weitergewachsenen Pflanzen, welche bei dem im Mai erfolgten Umsetzen ohne Knöllchen gewesen waren, die oberen Blätter wieder eine frischere Färbung anzunehmen begannen. Auf der Photographie kommt dies bereits deutlich zum Ausdruck. Eine nach Aufnahme der letzteren vorgenommene Austopfung ergab, dass sich inzwischen auch bei diesen Pflanzen Knöllchen gebildet hatten! An den Wurzeln der Pflanze No. 3, z. B.

waren 27 messbare und viele sehr kleine Knöllchen vorhanden: das grösste besass bereits einen Durchmesser von 5 mm. Feststellung dieses Resultates wurden die Pflanzen sofort wieder in denselben Sand eingesetzt und nahmen von nun an einen so raschen Aufschwung, dass bis zum Herbste die ursprünglich so grossen Unterschiede sich immer mehr ausglichen. Nach einer Hungerperiode von 7 Wochen hatten sie also zweifellos diesen spät entstandenen Knöllchen und nicht ihren so lange unthätig gebliebenen Blättern das Wiederergrünen zu verdanken.

Da die Erle in Wasserkultur vorzüglich gedeiht, haben wir nicht unterlassen, durch einen kleinen Versuch festzustellen. ob auch an Erlenpflänzchen, die von Jugend an in Nährlösung gezogen wurden, durch Impfung Knöllchen zu erzeugen seien, und insbesondere, ob der Besitz derartiger Knöllchen auch hier eine Assimilation des freien Luftstickstoffes zur Folge haben würde. Eine bestimmte Anwort auf die letztere Frage musste um so interessanter sein, als die Erlenknöllchen auch in der freien Natur vielfach von Wasser umspült werden, andrerseits aber die bisher mit Erbsen ausgeführten Versuche bekanntlich 1) fast ausnahmslos ergeben haben, dass bei dieser Gattung die an den Wurzeln von Wasserkulturpflanzen entstehenden Knöllchen nahezu vollständig unwirksam bleiben.

Zu diesem im Frühighr 1893 angestellten Versuche standen uns leider nur vier vergleichbare junge Erlenpflänzchen zur Verfügung, welche Anfang Mai als Keimpflänzchen in Tharander Normallösung (N als Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthaltend) eingesetzt worden waren. Am 9. Juni wurde bei zweien von ihnen, No. 1 und 2, die Nährlösung mit einem Extrakt von äusserlich sterilisierten und dann zerriebenen Erlenknöllchen geimpft. Schon gegen Ende Juni liess sich eine Wirkung dieser Impfung feststellen. indem bereits mit unbewaffnetem Auge äusserst zahlreiche Knöllchenanlagen zu erkennen waren. Die mikroskopische Untersuchung ergab ausserdem, dass der grössere Teil der Wurzelhaare bei den beiden geimpften Pflanzen in ähnlicher Weise, wie es durch Prazmowskis Untersuchungen für die Leguminosen bekannt ist, an der Spitze sich eigentümlich verkrümmte. Da bei den ungeimpft gebliebenen Pflanzen diese Erscheinung vollständig zu vermissen war, so stand sie jedenfalls mit der

<sup>1)</sup> Vergl. u. a., Landw. Versuchs-Station, Bd. 42, S. 477.

Impfung in Beziehung. Der knöllchenerzeugende Organimus der Erle scheint demnach gleichfalls durch die Wurzelhaare einzudringen; schleimfädenartige Bildungen im Innern solcher Haare konnten bisher nicht nachgewiesen werden. 1) Da wir ausgiebiges Material gewinnen wollten, dieses Eindringen des Schmarotzers und womöglich seine Umwandlung innerhalb des Wurzelgewebes verfolgen zu können, entschlossen wir uns am 4. Juli, auch die beiden Pflanzen No. 3 und 4 in gleicher Weise zu impfen.

Dass sie sonst knöllchenfrei bleiben würden, war um so wahrscheinlicher, als wir an den seit einer Reihe von Jahren zu andern Versuchszwecken in Nährlösung gezogenen und natürlich ungeimpft gebliebenen einjährigen Erlenpflänzchen fast nie Knöllchen wahrgenommen hatten. Schon zur Zeit dieser zweiten Impfung fiel uns auf, dass die Pflänzchen No. 1 und 2 in der letzten Zeit sich mangelhafter entwickelten, als die bis dahin ungeimpften, namentlich in Bezug auf Höhe und Blattgrösse. Am 15. Juli, an welchem Tage übrigens auch bei den erst nachträglich geimpften Pflanzen No. 3 und 4 Knöllchenanlagen sichtbar wurden, zeigten die anfangs Juni noch unterschiedslosen 4 Pflanzen folgende Massverhältnisse:

						Höhe	Blattzahl	Gröstes Blatt
						$\mathbf{m}\mathbf{m}$		$\mathbf{m}\mathbf{m}$
No.	1	geimpft	am	9.	Juni	150	9	77/50
22	2	,,	,,	9.	"	120	10	72/54
,,	3	,,	,,	4.	Juli	200	12	90/55
"	4	"	"	4.	,,	165	10	102/64

Es scheint demnach auch für die Erle sich zu bestätigen, was wir schon für die Leguminosen nachgewiesen haben, dass nämlich die knöllchenerzeugenden Organismen zunächst wie reine Parasiten sich verhalten und die Entwicklung der Pflanzen bis zur Zeit, zu welcher (bei den Leguminosen) das Bakteroidengewebe ausgebildet ist, eher nachteilig als günstig beeinflussen. Möglicherweise wird diese Wachstumshemmung der Pflanzen durch die bereits oben angegebene Affektion der Wurzelhaare mit bedingt.

Bei der geringen Zahl der Versuchspflanzen war es übrigens doch nicht ganz ausgeschlossen, dass diese scheinbar durch die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Mitteilung der Ergebnisse weiterer diesbezüglicher Untersuchungen wird vorbehalten.

nächsten Folgen der Impfung eingetretene Benachteiligung der Pflanzen No. 1 und 2 auf anderen Ursachen beruhte. Um darüber Gewissheit zu erlangen, ob hier nicht etwa rein individuelle Einflüsse sich geltend gemacht hatten, haben wir in der Folge die Gruppierung der Pflanzen so vorgenommen, dass No. 1 und 3, sowie No. 2 und 4 gleich behandelt wurden. Erstere erhielten (am 15. Juli) vollkommen stickstofffreie, die letzteren dagegen eine stickstoffhaltige Lösung. Es sollte dadurch zugleich ermittelt werden, ob der Stickstoffgehalt der Nährlösung auf die weitere Entwicklung der Knöllchen irgend einen Einfluss ausüben würde. Wir wählten als Stickstoffsalz salpetersaures Kali, weil wir gerade zu jener Zeit festgestellt hatten, dass eine geringe Beimengung dieses Salzes zur Nährlösung die Knöllchenbildung bei der Erbse vollständig unterdrückt.

In den nächsten Wochen erwies sich bald, dass jene beiden Pflanzen, welchen Stickstoff in der Lösung zur Verfügung stand, bedeutend besser zuwuchsen als die zwei anderen. Letztere zeigten sogar zunächst ziemlich ausgesprochenen Stickstoffhunger, trotz der jetzt deutlich wahrnehmbaren, ausserordenlich zahlreichen Knöllchen. Dieser Zustand dauerte jedoch nicht lange; von Mitte August an war es unverkennbar, dass jetzt, nachdem inzwischen die Knöllchen zur vollen Ausbildung gelangt waren, bei den in stickstofffreier Lösung stehenden Pflanzen eine leb-

hafte Stickstoffassimilation vor sich ging.

In überaus scharfer Weise trat nun auch bezüglich der Knöllchen ein Unterschied zwischen den verschieden behandelten Pflanzen hervor. In der stickstoffhaltigen Lösung haben die Knöllchen nicht den geringsten Zuwachs erfahren; bei Pflanze No. 2 (geimpft am 9. Juni) sind sie kaum stecknadelkopfgross, bei No. 4 (geimpft am 4. Juli) mit blossem Auge kaum zu sehen. Dagegen haben die viel zahlreicheren Knöllchen der Pflanzen 1 und 3 zum Teil einen Durchmesser bis zu 8 mm erreicht. Erst als bei den Pflanzen 2 und 4 der Stickstoffgehalt des Nährmediums bedeutend abgenommen hatte und nicht wieder ersetzt wurde, begannen auch bei diesen die Knöllchen sich zu vergrössern, der Zahl nach blieben sie aber stets hinter jenen der in stickstofffreier Lösung vegetierenden Pflanzen zurück.

Vom Frühjahr 1894 bis jetzt wurden sämtliche vier Pflanzen stets in stickstofffreier Lösung erzogen. Sie sind während des ganzen vorigen Sommers üppig gewachsen und besitzen auch heuer noch ungeschwächte Lebenskraft. Nichts deutet darauf hin, dass sie den Stickstoff in der Nährlösung vermissen. Bezeichnenderweise stehen gegenwärtig die Pflanzen No. 1 und 3, welche bereits zur Zeit, als ihre Knöllchen sich entwickelten, in stickstofffreier Lösung wuchsen, jetzt namentlich in Bezug auf die Blattzahl erheblich besser, als No. 2 und 4, bei denen die Knöllchen durch den Gehalt der Nährlösung an Kalisalpeter in ihrer Grössenzunahme einige Monate, bezüglich ihrer Zahl aber auf die Dauer benachteiligt wurden. Durch die Zahlen der folgenden Tabelle kommen diese Verhältnisse und die ganze bisherige Entwicklung der Pflanzen am besten zum Ausdruck:

	am 10.	Stand der August 1893	Pflanzen am 24. Mai 1895		
	Höhe	Blattzahl	Höhe	Blattzahl	
No. 1 Vom 15. Juli 1893 bis jetzt in N-freier	230	11	800	533	
"3 Lösung.	265	15	860	339	
No. 2 Vom 15. Juli bis Herbst 1893 in N- haltiger,vom Frühj. 1894 bis jetzt in	290	16	680	219	
"4 J N-freier Lösung.	355	16	880	308	

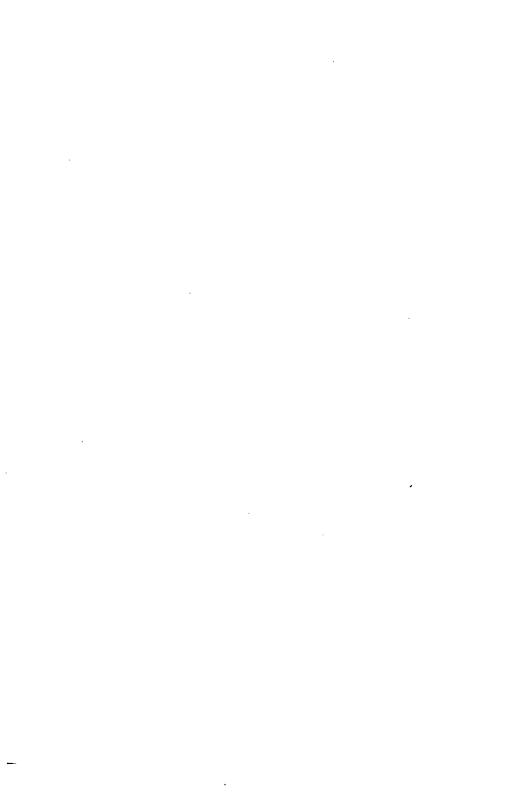
Wenn Pflanzen, die seit zwei Jahren in stickstofffreier Lösung stehen und schon zweimal eine reiche Blatternte gegeben haben, beim Beginn der dritten Vegetationsperiode 300—500 dunkelgrüne, normale Blätter aufweisen und dabei einen Stammdurchmesser von 18—20 mm, sowie gegen 30 Zweige besitzen, so kann wohl kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen, dass denselben der freie Stickstoff der Luft in ungewöhnlich hohem Masse zur Verfügung steht.

Fassen wir nun die wichtigsten Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Versuche zusammen, so können wir aus ihnen folgende Sätze ableiten:

- 1. Die einjährige Erle vermag ohne Wurzelknöllchen in einem Boden, der des Stickstoffes ermangelt, nicht zu gedeihen; ihre Blätter sind nicht imstande, den freien Stickstoff der Luft aufzunehmen, bezw. denselben für die Ernährung der Pflanzen nutzbar zu machen.
- 2. Die Wurzelknöllchen der Erle verleihen dieser Pflanze in hohem Grade das Vermögen, gleich den Papilionaceen den freien atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren.

- 3. In stickstoffhaltigem Boden ist die Wirkung der Knöllchen gering oder überhaupt aufgehoben; 1) sie nimmt jedoch zu in dem Masse, als durch den Bedarf der wachsenden Pflanzen der aufnehmbare Bodenstickstoff sich verringert.
- 4. Der Knöllchenerzeugende Organismus der Erle erweist sich der Pflanze gegenüber zunächst als reiner Parasit; erst wenn die von ihm hervorgerufenen Wurzelanschwellungen vollständig ausgebildet sind, zieht die Pflanze aus dem Besitze derselben einen Vorteil für sich.
- 5. Die Erlenknöllchen sind (im Gegensatz zu denen der Erbse) auch im Wasser vollständig wirksam.
- 6. Durch die Gegenwart von Kalisalpeter in der Nährlösung wird die Entwicklung der Knöllchen stark beeinträchtigt, wo nicht ganz verhindert.

<sup>1)</sup> Daraus erklären sich vielleicht die geringen Unterschiede, welche R. DINGER bei seinen Versuchen mit Erle erzielte.



# Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tabakpflanze.

Von

### Dr. J. BEHRENS.

## IX. Über Mikroorganismen des Tabaks nach der Ernte.

Die geernteten Blätter werden wohl meist bis zur Gelegenheit, sie nach Hause zu fahren, mit der Unterseite nach oben neben die Stöcke gelegt, damit sie welken und schlaff werden, dann mit Strohseilen in Bunde gebunden, nach Hause gefahren und dort sofort zum Aufhängen auf dem Trockenspeicher bereitet. Vielfach aber stellt man, zu Hause angelangt, die Gebunde zunächst mit der Bruchstelle nach unten an einem kühlen und trockenem Orte auf und lässt sie einige Tage stehen; die dabei vor sich gehende "Vergärung" soll eine schöne hellbraune Färbung des dachreifen Tabaks zur Folge haben. werden in Japan die abgeernteten Blätter in einer dicken Schicht auf den Flur eines Schuppens gebreitet und 2 Tage mit einer Strohmatte bedeckt gehalten. Nach Verlauf dieser Zeit werden die Blätter sortiert; diejenigen, welche eine melonengelbe Färbung angenommen haben, finden ihren Platz auf einem schattigen, zugigen Lattengerüst, um dort zu trocknen; die Blätter, welche noch grün sind, werden wieder so lange zugedeckt, bis sich die gewünschte Veränderung an ihnen vollzogen hat. 1) Ein ähnliches Verfahren findet man überall nicht selten, das sog. "Schwitzenlassen" des Tabaks. Den etwas abgewelkten Tabak setzt man zu Haufen oder Bänken aufeinander und lässt ihn einige Zeit sitzen. Es tritt bald eine Gärung ein, die sich an der Temperaturerhöhung, sowie an dem eigentümlichen Ge-

<sup>1)</sup> SEMLER, Tropische Agrikultur III. Wismar 1888, S. 346.

ruch, der auftritt, kenntlich macht. 1) Man muss indess bei dieser "Vorgärung" sehr vorsichtig verfahren und insbesondere eine stärkere Gärung der Haufen zu verhüten suchen, die sehr leicht eintritt, wenn die Blätter in zu grossen Massen aufeinander liegen. Die Gefahr einer solchen besteht darin, dass der Tabak zu früh getötet wird, so dass die notwendigen chemischen Veränderungen, welche er während des langsamen Trocknens erleiden muss — Veratmung der Kohlehydrate, Anhäufung von Amiden unter Verschwinden von Eiweissstoffen?) —, nicht mehr stattfinden; getrocknet zeigen derartige Blätter eine schwarze Farbe und geringe Qualität.

Die Temperaturerhöhung der aus frischen lebenden Blättern gebauten Haufen beruht ohne Zweifel, wie die des Malzes etc., zunächst auf der in ihrem eigenen Atmungsprozess gegebenen Wärmequelle: dass dieselbe an den einzelnen Blättern nicht nachweisbar ist, ist Folge der grossen Oberfläche und der dadurch bedingten stetigen Ausstrahlung von Wärme. Wird die ausstrahlende Oberfläche durch Zusammenpacken der einzelnen Blätter vermindert, so wird die Temperaturerhöhung merklich und erreicht je nach der Grösse der Haufen, der Art der Packung, durch welche der Luftzutritt reguliert wird, und der Natur der Blätter, z. B. dem mehr oder weniger grossen Gehalt an Kohlehydraten, die das Material zur Atmung liefern, mehr oder weniger hohe Werte. Dabei wirkt insbesondere der Umstand mit, dass Temperaturerhöhung bis zu einer gewissen Maximalgrenze die Atmung steigert, dass somit, wenigstens anfänglich, mit jeder Temperatursteigerung auch die Intensität des die Wärme produzierenden Prozesses und damit die Erwärmung des Haufens selbst erhöht wird. Bei zusammengehäuftem Malz, frischem Gras etc. wird schliesslich die Temperaturerhöhung der Haufen so weit getrieben, dass die Tötungstemperatur erreicht und überschritten wird. Dann ist indess nicht mehr der Atmungsprozess der Malzkeime und Grashalme die Ursache der Erwärmung, sondern die Atmung von Mikroorganismen, die sich in dem

1) NESSLER, der Tabak. Mannheim 1867, S. 112.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vergl. MÜLLER-Thurgau, Über das Verhalten von Stärke und Zucker in reifenden und trocknenden Tabaksblättern. Landw. Jahrb. XIV 1885, S. 485—512 — J. Beherns, Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tabakpflanze. VI. Das Trocknen der Tabakblätter. Die landw. Versuchs-Stationen XLIII, 1893, S. 280—293.

totem Material entwickeln, im Malz die des Aspergillus fumigatus, im Grase die des Heubacillus.¹)

Ob die Temperatur bei Zusammenhäufung grüner Tabaksblätter so hoch steigen kann, dass die Tötungstemperatur erreicht wird, und ob ein Mikroorganismus dabei mitwirkt, ist fraglich. Möglich ist ja auch, dass die zusammengehäuften Blätter durch die massenhaft sich entwickelnde Kohlensäure geschädigt und in den als "verbrüht" bezeichneten Zustand übergeführt werden.<sup>2</sup>) Jedenfalls ist, rein theoretisch betrachtet, das sog. Schwitzenlassen der Tabaksblätter eine durchaus rationelle Methode der Behandlung. Infolge der Erhöhung der Temperatur in den Haufen und der dadurch bedingten intensiveren Atmung werden die Kohlehydrate bei weitem schneller verschwinden, als wenn die Blätter in freier Luft getrocknet würden. Dabei ist ausserdem ein weitgehender und zu früher Wasserverlust durch Verdunstung vermieden, wie er bei künstlicher Trocknung mit Zuhilfenahme von künstlicher Wärme kaum zu vermeiden ist.

Meine Versuche wurden mit Blättern von Geizen in einem dem von Cohn<sup>3</sup>) als Thermophor bezeichneten, nachgebildeten Apparate angestellt. Derselbe besteht aus einem würfelförmigen Kasten aus verzinktem Drahtgeflecht von 25 cm Seitenlänge, der auf einer Seite, sowie in der Mitte des Deckels Öffnungen zum Einführen eines Maximum- sowie eines gewöhnlichen Thermometers mit langer Skala besitzt, und mit Blättern gefüllt, in einen grösseren Weidenkorb auf eine Lage Holzwolle gesetzt wurde. Die Zwischenräume zwischen Kasten und Korbwand wurden, um den Zutritt der Luft nicht zu hemmen, Wärmeverluste durch Leitung und Ausstrahlung aber möglichst zu verhüten, mit Holzwolle ausgefüllt, der Deckel mit Watte bedeckt.

Ich teile das Protokoll eines der letzten Versuche hier mit, aus dessen Verlauf alle charakteristischen Erscheinungen sich erkennen lassen. Der Kasten wurde gegen 12 Uhr Mittags gefüllt, die benutzten Geizen waren sehr fest eingedrückt. Um 3 Uhr Nachmittags war die Temperatur im Kasten 20, die im

¹) Vergl. Cohn, Über Wärmeerzeugung durch Schimmelpilze und Bakterien. Vortrag, gehalten auf der Wanderversammlung der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur zu Brieg 1890.

<sup>2)</sup> MULLER-Thurgau, a. a. O. S. 504.

<sup>3)</sup> Cohn, Über thermogene Bakterien. Berichte der Deutschen bot. Gesellschaft XI. 1893. Generalvers.-Heft, S. 66.

Zimmer 19 ° C.; von da an stieg die Temperatur kontinuierlich. Sie betrug:

Während der Nacht war die Temperatur bis morgens 6 Uhr auf 31.4 °C. bei nicht ganz 19 °Lufttemperatur gestiegen und betrug bei ziemlich konstant bleibender Lufttemperatur:

```
um 7 Uhr vormittags im Kasten 31.8 °C.
                                     32.1 0 ,,
     9
                                     32.20
                                     32.4°
   10
                 "
                         ,,
                               ,.
                                     32.5 0 ,,
 ,, 11
                 "
                         "
                                     32.6°
                 ,,
                         ,,
         " Nachmittags "
                                     32.50 ,,
     8^{1}/_{2} ,,
                                     32.40 ,,
                 "
                         77
```

Bis 6 Uhr vormittags war die Temperatur ziemlich konstant geblieben, sie betrug 31.5° C. bei 18° C. Luftemperatur und schwankte an diesem Tage, sowie am Vormittag des folgenden nur zwischen 31.5° und 30.9° C. Das Maximumthermometer zeigte als zweifellos zwischen 12 und 5 Uhr des zweiten Tages eingetretenes Maximum der Temperaturerhöhung 33° C. an.

Gegen 10 Uhr vormittags, am letzten Tage des Versuchs, wurde der Kasten zur Hälfte geleert, dann aber, nachdem einige reife Tabakblätter hinein gelegt waren, wieder gefüllt. Die Temperatur im Kasten sank dabei auf 26° C., stieg indes sofort wieder und betrug:

am folgendem Tage:

```
um 6 Uhr 35.8 ^{\circ} C. , 9^{1/2} , 35.1 ^{\circ} , , 11^{1/2} , 34.6 ^{\circ} ,
```

Die Lufttemperatur schwankte dabei zwischen 17 und 18 °C. Das Maximumthermometer im Innern des Kastens zeigt als erreichte Maximaltemperatur des Tabaks 36 °C. an.

In zwei andern Versuchen betrugen die erreichten Maximaltemperaturen auch nur 33 resp. 31.5° C.

Es ist kein Zweifel, dass man bei dichterer Packung und bei Verwendung kohlehydratreicheren Materials, also reifer Blätter, die aber in dem kleinen Kasten ohne Beschädigung nicht unterzubringen waren, höhere Temperaturen erzielen könnte, wie uns umgekehrt ein Versuch bei noch loserer Schichtung der Geizenblätter als erreichtes Temperaturmaximum nur 26.4° C. ergab, einen Temperaturüberschuss von nur 8.4° C. über die Temperatur der Luft. Die angestellten Versuche entscheiden aber über die gestellte Frage, und das ist ja die Hauptsache.

Es zeigt sich, dass, wenn auch die Erwärmung zunächst wohl auf der Atmung der Blätter beruht, doch sehr bald und lange, bevor an Tötungstemperatur zu denken ist, Bakterienthätigkeit beginnt. Schon bei der hälftigen Entleerung des Apparats, bis wohin nur eine Temperatursteigerung von im Maximum 33 ° C. eingetreten war, eine Temperatur, die durchaus noch nicht schädlich auf die Pflanzen, besonders auf Tabak. wirkt. waren die meisten Blätter im Innern der Masse, und zwar bis dicht unter die Oberfläche reichend, in eine mehr oder minder grosse Teile des Blattes erfassende faulige Zersetzung übergegangen; die Zellen derselben waren vereinzelt, ihr Inhalt geschrumpft und tot. Zahlreiche Stäbchenbakterien schwärmen in der macerierten, übel riechenden Masse. Ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab, über ein faules Blatt gehalten, erzeugt Salmiaknebel. Durch die Thätigkeit der Mikroorganismen wird also freies Ammoniak gebildet.

Dass diese Mikroorganismen aërob sind, folgt aus der sofortigen Temperaturerhöhung des Kastens, nachdem sein Inhalt umgepackt und dabei gelüftet war.

Nach der zweiten Gärung des Inhalts war die Zersetzung der Blätter noch viel weiter fortgeschritten. Alle bilden eine halbflüssige, faulige Jauche, die von Bakterien wimmelt; der Inhalt des Kastens ist stark zusammengesunken. Die abfliessende Jauche giebt starke Ammoniakreaktion und braust mit Säuren auf, was auf ihrem reichen Gehalt an kohlensaurem Ammon beruht, wie die angestellten Reaktionen beweisen. Auch die reifen Blätter, die beim Umpacken in die Masse hineingelegt waren, sind, obwohl zum Teil mit Papier umhüllt und dadurch vor direkter Berührung mit dem fauligen Brei geschützt, angegriffen, am stärksten natürlich das ungeschützte, dem direkten Kontakt mit den faulenden Geizenblättern ausgesetzte. Mit der Frage nach der Art der thätigen Bakterien habe ich mich nicht beschäftigt, mich aber überzeugt, dass verschiedene Arten

vorhanden sind, unter ihnen besonders reichlich zur Gruppe der fluorescierenden gehörende, und dass der Bacillus subtilis, den Cohn als Urheber der aëroben Gärung von Heu und Stallmist kennen lehrte, 1) hier keine oder höchstens nur eine sehr nebensächliche Rolle spielt.

Bei der verhältnismässig niedrigen Maximaltemperatur. welche bei meinen Versuchen von den gärenden Massen erreicht wurde, und auf welche die Blätter doch mit Absterben reagierten. ist es zweifellos, dass das sog. Verbrühen der Blätter in den Haufen nicht auf Absterben infolge der Erhitzung beruht, sondern auf der Ansammlung der giftigen Atmungsgase, der Kohlensäure, und vielleicht zum Teil auch auf der Thätigkeit der Mikroorganismen, die ich allerdings nicht für Parasiten halten möchte. Ich glaube vielmehr, dass sie erst auf den durch Quetschungen u. dgl., sowie durch die Ansammlung der giftigen Kohlensäure getöteten oder wenigstens in ihrer Lebensenergie unheilbar geschädigten Blättern sekundär ihre verderbliche Thätigkeit entfalten. Möglich wäre dabei allerdings, dass die zuerst rein saprophytisch ernährten Bakterien dann auch durch gebildete Stoffwechselprodukte, z. B. schon durch das gebildete kohlensaure Ammon oder durch ausgeschiedene Fermente gesunde Blätter anzugreifen vermöchten. Zur Entscheidung dieser Frage angestellte Versuche, bei denen grosse Tropfen der von Bakterien wimmelnden, aus gärendem Tabak abfliessenden fauligen Flüssigkeit auf Ober- und Unterseite gesunder Blätter gebracht wurden und im feuchten Raum (unter Glasglocke) 48 Stunden einwirkten. hatten indes keinen positiven Erfolg. Bei Abschluss des Versuches zeigten die Stellen, wo die Tropfen aufsassen, noch keinen Unterschied von den nicht infizierten und die Versuchsblätter noch keinen von den ebenfalls unter einer Glasglocke dicht daneben stehenden Blättern des Kontrolversuches. Erst nach dem dritten Tage war ein kleiner Teil der infizierten Blattstellen eingesunken und augenscheinlich tot, die grosse Mehrzahl indessen noch normal grün und gesund.

Schon im vorigen wurde erwähnt, dass einige reife Blätter in den der Selbsterhitzung überlassenen Tabak eingelegt wurden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Ferd. Cohn, Über Wärmeerzeugung durch Schimmelpilze und Bakterien. (Nach einem in der Wanderversammlung der Schlesischen Gesellschaft für vaterl. Kultur zu Brieg gehaltenen Vortrag.) 1890. S. 3 ff. des Sep.-Abdr.

Es geschah das in der Absicht, einen Einblick in den Stoffwechsel derselben während der ersten Stunden der Erhitzung, so lange sie noch leben, zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl von Blättern halbiert. Die eine Hälfte des einen wurde sofort durch Kochen in Wasser getötet, mit Alkohol entfärbt und nach der Sachs'schen Methode durch Einlegen in Jodlösung auf ihren Stärkegehalt geprüft; sie erwies sich durch ihre Schwarzfärbung als reich an Stärke. Die zugehörige andere Hälfte wurde vormittags 10 Uhr in den Kasten gebracht und am folgenden Tage 12 Uhr herausgenommen. Über die während dieser Zeit herrschenden Temperaturverhältnisse giebt das oben mitgeteilte Protokoll des Versuches Auskunft. Die Blatthälfte war stark von der Fäulnis ergriffen, nur die Partie längs der Mittelrippe noch intakt und lebendig; bei der Untersuchung erwies sie sich als vollständig leer von Stärke. Die nicht ganz 26 Stunden dauernde Temperaturerhöhung hatte also genügt, um sämtliche vorhandene Stärke in Lösung zu bringen. Ob sie auch schon veratmet war, bleibt fraglich.

Von den anderen Blättern wurden die einen Hälften, rechts der Mittelrippe, zum Trocknen offen hingelegt, die anderen, in Papier eingeschlossen, ebenfalls in den Drahtkasten gebracht zu dem Zweck, den Grad der Zersetzung, welchen die Eiweissstoffe des Blattes bei der einen und bei der anderen Methode erfahren würden, vergleichend zu untersuchen. Nach 26 Stunden werden beide Hälften, jede Portion für sich, getötet, getrocknet, zerkleinert und dann das Pulver auf den Stärkegehalt mittels der Sachs'schen Jodprobe und auf den Gehalt an Eiweissstoffen nach der Stutzer'schen Methode untersucht. Das Resultat, auf sandfreie Trockensubstanz berechnet, ergiebt sich aus der nachstehenden Tabelle.

No.	Behandlung	Stärkegehalt	Gesamt- stickstoff	Eiweiss- stickstoff
1	Frei zum Trocknen hin-	reichlich	3.22	1.77
2	gelegt	nur spärlich	3.17	2.16

Der Versuch beweist, dass die Umwandlung der Stärke, die ja auch im Verlauf des gewöhnlichen Trocknens eintritt,

durch das Schwitzenlassen beschleunigt wird. Dagegen ist bei beiden Blatthälften der Kohlehydratverlust durch Atmung gleich, wie die Übereinstimmung der Zahlen für den Gehalt an Stickstoff zeigt; der Stickstoffgehalt, auf Gewichtseinheit bezogen, müsste ja für die in den Thermophor eingelegten Blatthälften höher sein als bei den direkt zum Trocknen hingelegten, wenn in ersteren mehr Kohlehydrate veratmet wären. Die Stärke muss hier also nur in andere Form übergegangen sein; dafür, dass diese direkt reduzierender Zucker war, spricht ein Versuch, bei dem der Wasserextrakt der erwärmten Blatthälften eine der Schätzung nach weit reichlichere Menge von Kupferoxydul aus Fehlings Lösung niederschlug, als bei Einhaltung gleicher Bedingungen und Mengen der Extrakt aus den anderen Blatthälften.

Bezüglich der Verbindungsform des Stickstoffs ist der grössere Eiweissreichtum der erwärmten Blatthälften sehr bemerkenswert. Sie enthalten 68, die nicht erwärmten nur 55 % ihres Gesamtstickstoffs in Eiweissform. Da die auf beiderlei Art behandelten Blatthälften aber erst in den Anfangsstadien des Trockenprozesses standen, so würde dieser Unterschied natürlich auf das schliessliche Endverhältnis zwischen Gesamtund Eiweissstickstoff im dachreifen Zustande ohne Einfluss gewesen sein. Es fragt sich nun, wie der grössere Eiweissreichtum der Blatthälften aus dem Schwitzkasten zu erklären ist, und ich glaube, dass derselbe von dem grösseren Reichtum dieser Blatthälften an Zucker herrührt.

Wir haben ja allen Grund zu der Annahme, dass die beim Atmungsprozess aus den Eiweisskörpern entstehenden Spaltungsprodukte, soweit sie nicht in Kohlendioxyd und Wasser zerfallen, insbesondere also die Amide, sofort wieder mit den vorhandenen, dazu geeigneten (aktiven) Kohlehydraten (Zucker) zu Eiweisskörpern regeneriert werden, und es ist klar, dass dieser Prozess bei gleichem Kohlehydratgehalt schneller stattfinden kann, wo viel Glykose zur Verfügung steht, als da, wo die Kohlehydrate grösstenteils in Form der im Stoffwechsel direkt nicht verwertbaren Stärke vorhanden sind. In den zuckerreichen, stärkearmen Blatthälften aus dem Thermophor war daher die Eiweissregeneration eine lebhaftere, der in jedem Augenblick vorhandene Eiweissvorrat infolgedessen immer ein höherer, als in den stärkereichen, zuckerärmeren, frei an der Luft

liegenden Blatthälften. Ob diese Erklärung zutrifft, sowie ob der höhere Zucker- und Eiweissgehalt der erwärmten Blatthälften eine solche Steigerung der Atmungsintensität beim Trocknen am Dach zur Folge haben, dass die Dachreife bei ihnen früher und unter Umständen vollkommener eintritt, als bei Blättern, die nicht geschwitzt haben, müssen allerdings weitere ausgedehntere Untersuchungen entscheiden, als mir anzustellen möglich war.

Normalen Verlauf des Trocknens vorausgesetzt, dürfte übrigens das Schwitzenlassen der Blätter gegenüber dem direkten Trocknen keinen Vorteil bieten bezüglich eines höheren Zersetzungsgrades der Eiweisskörper des Blattes im dachreifen Zustand; der Vorteil dürfte, wenn ein solcher überhaupt vorhanden ist, was ich allerdings glaube, darin liegen, dass das Schwitzenlassen ein früheres Erreichen des dachreifen Zustandes zur Folge hat, soweit sich derselbe durch das Verhältnis des Eiweissstickstoffs zum Gesamtstickstoff charakterisiert.

Das Trocknen des Tabaks am Dach beruht, wie schon früher ausgeführt wurde, 1) auf fortdauernden Stoffwechselprozessen im lebenden Blatt; eine Thätigkeit von Mikroorganismen dabei erscheint, wenigstens im allgemeinen und im Hinblick auf den Zweck des Trockenprozesses, als unnötig und sogar nicht erwünscht. Das schliesst freilich nicht aus, dass nicht am trocknenden Blatt sich Fadenpilze und Bakterien ansiedeln, die dann aber, soweit bekannt, eine nicht zur Qualitätsverbesserung des Produktes gereichende Thätigkeit entfalten. So ist der Fadenpilz Botrytis cinerea Pers. (Sclerotinia Fuckeliana de By), sowie das häufig als weisser, wolliger Überzug auf den Rippen vorhandene Mycel der ihr nahestehenden Sclerotinia Libertiana Fuck, bei uns die Ursache der gefürchteten Rippenfäule und Dachbrandes. 2) Aus Nordamerika beschreibt Sturgis Bakterium als Ursache einer gefürchteten, als "pole-burn" bezeichneten Verderbnis des Blattes, die unserm Dachbrand nahe zu stehen scheint. 3) Ausserdem treten gelegentlich die Schimmelpilze Penicillium glaucum Link und besonders häufig Aspergillus

<sup>1)</sup> A. a. O. Versuchs-Stationen XVIII, 1893, S. 280-293.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Vgl. Behrens, Trockene und nasse Fäule des Tabaks. Der "Dachbrand." Ztschr. für Pflanzenkrankheiten, III, 1893, S. 82—90.

<sup>3)</sup> STURGIS, Preliminary report on the so called "pole-burn" of tobacco. The Connecticut Agricultural Experiment Station, Annual Report for 1891. New-Haven 1892, p. 168—184.

glaucus Link auf den trocknenden Blättern auf, ohne jedoch, soweit bekannt, schädlich zu wirken; von dem ersteren wäre eine Qualitätsverschlechterung nicht unwahrscheinlich, da er ja auch in Obstsäften, Most etc. übel schmeckende und riechende Stoffe erzeugt. 1)

Der dachreife Tabak wird dann der sog. Fermentation unterworfen. Zu diesem Zwecke werden die in Büschel zusammengebundenen Blätter in grosse Haufen (Stöcke) zusammengesetzt. Bei genügendem Feuchtigkeitsgehalt des Tabaks, der unter Umständen durch Dampfentwicklung im Fermentationsraum erreicht wird, und genügender Wärme der Umgebung tritt bald im Innern des Stocks eine Temperaturerhöhung ein, die je nach den Umständen im Lauf der Zeit mehr oder weniger hoch steigen kann. Das von Nessler beobachtete Maximum der Temperatur eines Stockes war 57.5 ° C.2) Suchsland beobachtete 61 ° C.3) Es sind indes noch höhere Temperaturen beobachtet worden. In der Praxis lässt man die Temperatur allerdings im allgemeinen nicht so hoch steigen, sondern unterbricht dieselbe, indem man die Stöcke auseinandernimmt und derart umsetzt, dass die bisher äusseren Blätter jetzt nach innen kommen. Infolge der Temperaturerhöhung verdampft viel Wasser aus dem Inneren des Stockes und sucht durch die nie fehlenden Zwischenräume zwischen den Blattbündeln sich Kanäle zum Entweichen nach oben. Die Haufen werden meist mit alten Säcken etc. bedeckt, in denen sich der Wasserdampf kondensieren kann, um zu verhüten, dass dies in den oberen Tabaklagen geschieht.

Bei Versuchen im kleinen ist es natürlich nicht möglich, die Erwärmung des Tabaks so hoch zu treiben, um so weniger, als der Thermophor für die grossen Tabakblätter viel zu klein ist, und es schwer hält, ihn damit dicht genug auszufüllen. Auch trocknete der Tabak während des Versuches in der trockenen Zimmerluft stark aus. Das beobachtete Temperatur-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Übrigens scheint nach Beobachtungen in der 94 er, wegen der feuchten Witterung überaus ungünstigen Trocknungsperiode auch der sehr üppig wuchernde Aspergillus glaucus eine Lockerung des Gewebes der von ihm bewohnten Blätter zu bewirken; jedenfalls schädigte er das Aussehen der Blätter in diesem Jahre sehr stark.

<sup>2)</sup> NESSLER, Der Tabak. Mannheim 1867. S. 123.

S) SUCHSLAND, E., Über das Wesen der Tabakfermentation und über die sich daraus ergebende Möglichkeit, den Fermentationsprozess behufs Veredelung der Tabake zu beeinflussen. Periodische Mitteilungen des Tabak-Vereins Mannheim. No. 38, 7. II. 1892. S. 211.

maximum eines Versuches, bei dem der dazu benutzte Tabak im Gewächshaus Wasser angezogen hatte, trat am dritten Versuchstage ein und betrug nur 34°C. bei einer Lufttemperatur von 22.5°C., war also verhältnismässig gering; dafür war aber selbst am sechsten Tage des Versuchs die Differenz zwischen der Temperatur im Tabak und der Aussentemperatur noch 7.2°C., und war erst am zwölften Tage auf Null gesunken.

Die Rippen des zu dem Versuch benutzten Tabaks waren dicht mit Räschen des bei höheren Temperaturen (300 und darüber) am besten gedeihenden Schimmelpilzes Aspergillus fumigatus Fres. besetzt, dessen häufiges Vorkommen auf fermentierendem und fermentiertem Tabak ich schon an anderer Stelle mitgeteilt habe. 1) Im übrigen ist es jetzt unzweifelhaft, dass die Tabaksfermentation nichts ist als ein durch Bakterien verursachter Gärungsvorgang, und ich habe die begonnene Untersuchung der im fermentierenden Tabak vorhandenen Bakterien um so eher aufgegeben, als jetzt ja gerade auf diesem Gebiet die Forschung ziemlich energisch eingesetzt und bekanntlich schon zu praktisch wichtigen Resultaten geführt hat, insofern als es ohne Zweifel gelingen wird, durch Zusatz bestimmter Mikroorganismen zum Tabak die Fermentation in ebenso bestimmte Bahnen zu lenken. Ausser Suchsland, der zuerst hierauf aufmerksam machte,2) ist auch A. Koch neuerdings zu ähnlichen Resultaten gekommen. 3) Nähere Mitteilungen beider Forscher über die bei der Fermentation thätigen Bakterien stehen noch aus. Dagegen hat Dávalos eine Anzahl von ihm in fermentierendem Havanatabak gefundener Mikroorganismen beschrieben. 4)

Dávalos fand, wie ich dem Referate entnehme, ausser zahlreichen Bakterien im Tabak eine "Hefe", die Fäden und meist

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Behrens, Über ein bemerkenswertes Vorkommen und die Perithecien des Aspergillus fumigatus *Fres*. Centralbl. für Bakteriologie und Parasitenkunde, XI, 1892, S. 335—337.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Suchsland, E., Über Tabaksfermentation. Vorläufige Mitteilung. Berichte der Deutschen bot. Gesellschaft, IX, 1891, S. 79-81, sowie a. a. O.

<sup>\*)</sup> Vgl. Über die Edelfermentation des Tabaks. (Patent Suchsland.) Mitteilung der Firma Hermann Giesecke, Laboratorium für Reinkultur von Tabakbakterien.

<sup>4)</sup> DÁVALOS, J. N., Notas sobre la fermentatión del tabaco. Cronica médico-quirúrgica de la Habana, 1892, No. 15. Mir nur im Referat zugänglich: Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde, XIII, 1893, S. 390—392.

vereinzelte oder zu Verbänden von zwei oder drei vereinigte, kugelige Zellen bildet und Gelatine verflüssigt. Dieselbe bildet auf Havanna den sog. "Schimmel" der Tabakpflanze. Dieser Organismus dürfte identisch mit einem solchen sein, den ich vor Kenntnis der Dávalos'schen Arbeit aus Tabak isoliert hatte, und der bei uns ganz allgemein auftritt auf dem Tabak, der soeben die Fermentation durchgemacht hat und auf sog. Kühlbänke gesetzt ist. Er bildet hier einen weissen einer Salz-Efluorescenz ähnlichen Uberzug, besonders auf den Rippen, auf denen er sich am längsten hält. Die Händler bezeichnen den Vorgang als das "Sichreinigen" des Tabaks.

Auch ich fand bei Kultur des Pilzes auf und in den verschiedensten Nährmedien keine andern Organe, als weisse bis fleischfarbige Schimmelfäden und hefeähnliche Zellverbände. Bei Kulturen in zuckerhaltigen Nährlösungen bilden erstere einen Überzug auf der Oberfläche, letztere finden sich vorzugsweise im Innern und auf dem Grunde der Flüssigkeit. Wie zu vermuten war, vermag der Pilz in Zuckerlösungen eine allerdings nur wenig intensive und sehr langsam verlaufende alkoholische Gärung hervorzubringen. Er vergärt Rohrzucker sowohl wie Glykose, ersteren direkt und ohne ihn vorher zu invertieren. Der Alkohol wurde sowohl durch Jodoform- wie durch Benzoylesterbildung im Destillat nachgewiesen. 25. September mit dem Pilz angesetzte 10 prozentige Rohrzucker- und Glykoselösungen beendeten ihre Gärung erst Anfang bis Mitte November; das Destillat hatte einen eigentümlichen Geruch nach frischer Brotkrume.

Von weiteren physiologischen Eigenschaften des Pilzes sei erwähnt, dass er Stärke verzuckert, der erzeugte Zucker reduzierte Fehlings Lösung, aber nicht Barfoeds Reagens, kann also nicht Glykose sein. Ebenso wird bei Kultur auf sterilisiertem schwedischem Filtrierpapier ein Fehlings Lösung reduzierender Zucker in geringer Menge gebildet. Gelatine wird verflüssigt

Als alleinige Nahrungsquellen können dienen Gelatine Gluten, Pepton, Asparagin, als Quellen des Kohlenstoffbedarfs allein ferner Zuckerarten, Stärke, Cellulose, organische Säuren, als Stickstoffquellen Ammoniaksalze sowie Nitrate.

Die physiologischen Eigenschaften sowie das morphologische Verhalten weisen unserm "Schimmel" seine Stelle in der Nähe der Monilia candida Bon. an. Der einzige Unterschied, der ihn

von der letzteren unterscheidet, ist, soweit ich sehe, die Fähigkeit Gelatine zu verflüssigen, welche dem Soorpilz, der nach PLAUT mit der Monilia candida Plaut identisch ist, fehlen soll.1) Übrigens liegt die Annahme nahe, dass man es bei den heute als Monilia candida bezeichneten Vorkommen entweder mit einer Sammelspecies zu thun hat, oder dass die physiologischen Eigenschaften desselben je nach noch unaufgeklärten Bedingungen schwankende sind. Während z. B. Hansens Monilia candida, die in Spalten und Rissen süsser Früchte und auf Kuhmist gefunden wird. Rohrzucker ohne vorhergehende Inversion vergärt, 2) giebt ADAMETZ<sup>8</sup>) für die von ihm aus Ackererde isolierte Monilia candida an, dass sie Rohrzucker invertiert. Jedenfalls ist nicht zu bezweifeln, dass die Tabak-Monilia ihren natürlichen Wohnort, wie anscheinend die meisten Alkoholgärungspilze, im Boden hat, mag sie nun mit der von Adametz isolierten Monilia des Bodens identisch oder von ihr verschieden sein.

Als weiterer, aber quantitativ weit zurücktretender Bestandteil des weissen Überzuges auf sich reinigendem Tabak wurde eine ellipsoidische Rosahefe isoliert, die keine Sporen bildet, in Zuckerlösungen (Glykose, Rohrzucker) keine Gärung hervorzubringen vermag, sich nur unter Bildung eines Bodensatzes darin vermehrt und den Rohrzucker invertiert. Die Rosafarbe tritt bei Kultur auf Gelatine und Agar hervor, wo sie nur oberflächlich, einen dicken, die Gelatine nicht verflüssigendem Belag bildend, gedeiht. Fadenbildung wurde nicht beobachtet.

Der Einfluss dieser Vegetation auf den Tabak dürfte übrigens nur ein minimaler für seine Qualität nicht in Betracht kommender sein

Neben dem als Fermentation bezeichneten Gärungsvorgang lässt man den Tabak je nach der Art seiner Bestimmung und Verwendung vielfach noch andere Gärungen durchmachen. So teilt z. B. Semler ) mit, dass man auf Cuba die für Cigarrenfabrikation bestimmten Tabake nach der Fermentation noch in

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vergl. EISENBERG, Bakteriologische Diagnostik. Hamburg und Leipzig 1891, No. 337, S. 401.

<sup>2)</sup> Hansen, Neue Untersuchungen über Alkoholgärungspilze. Ber. der Deutschen bot. Gesellschaft II, 1884, S. 32 ff.

<sup>3)</sup> Adametz, Untersuchungen über die niederen Pilze der Ackerkrume. Diss. Leipzig 1886, S. 36-39.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) Tropische Agrikultur III, Wismar 1888, S. 475-476.

folgender Weise behandelt: man wählt einige beschädigte Blätter aus, die aber von untadelhaftem Aroma sein müssen, und legt sie in Wasser, bis sie verfaulen, was in etwa 8 Tagen geschieht. Nachdem die Ernte die Fermentation durchgemacht hat und trocken geworden ist, öffnet man die einzelnen Büschel und besprengt die Blätter mässig mit jenem Wasser. Dabei muss man sehr vorsichtig verfahren, weil jedes Blatt, das zu sehr benässt oder gar durchweicht wird, in Fäulnis übergeht. Dann bindet man die aus 25—30 Blättern bestehenden Büschel wieder zusammen und hängt sie etwa 12 Stunden ins Trockenhaus, um das überflüssige Wasser wieder zu entfernen. Sobald das geschehen ist, werden die Bündel fest gepresst in Kisten verpackt, in welchen sie bis zur Überweisung an die Cigarrenarbeiter bleiben.

Schon Hanausek<sup>1</sup>) hat auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche dieses Verfahren mit der neuerdings versuchten Fermentation unter Zuhilfenahme von Reinkulturen "edler" Tabaksbakterien hat.

Auch das Spinnen des Tabaks hat ohne Zweifel den Zweck, die Eigenschaften desselben durch eine in den Rollen vor sich gehende Gärung zu verbessern. Ich erinnere hier auch an die besonders in Virginien übliche Methode, <sup>2</sup>) den Tabak noch feucht in Fässer zu pressen, wo er eine Nachgärung durchmacht und sich dadurch ausserordentlich verbessert, ebenso auch an die Herstellung von Karotten, die insbesondere bei der Fabrikation des Schnupftabaks von Bedeutung ist. Es liegt nahe zu vermuten, dass gerade die feineren Schnupftabaksorten, die aus Karotten dargestellt werden, ihre bessere Qualität der lange dauernden eigenartigen Gärung, welche sie in Karottenform durchmachen, verdanken, und dass die andern Schnupftabake, welche man kürzere Zeit gären lässt, deshalb hinter den aus Karotten bereiteten zurückstehen. <sup>8</sup>)

Die Bereitung des Schnupftabaks wird eingeleitet, indem die dazu bestimmten Tabakblätter resp. der gepulverte Tabak

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) HANAUSEK, T. F., Zur künstlichen Veredelung gewöhnlicher Tabakssorten. Zeitschrift f Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiene, 1891, No. 10, S. 219—221.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) WAGNER, Tabakkultur, Tabak- und Cigarrenfabrikation. Weimar, 1888, S. 249.

<sup>3)</sup> Vergl. Kissling, Der Tabak im Lichte der neuesten naturwissenschaftlichen Forschungen. Berlin, 1893, S. 229.

zunächst mit einer aus den verschiedensten Ingredienzien zusammengesetzten Flüssigkeit imprägniert, sauciert werden. Die verwandten Saucen sind sehr verschiedenartig zusammengesetzt. Im allgemeinen sind darin solche Stoffe, welche dem Tabak einen bestimmten Geruch verleihen, (Abkochungen aromatischer Pflanzenteile, Drogen, ätherische Öle etc.) und gärfähige oder gärungserregende Bestandteile, insbesondere Zucker, Sirup, Honig, süsse Pflanzensäfte etc. enthalten. 1) Bei vielen aber wird daneben auch eine alkoholische Flüssigkeit. Wein oder Franzbranntwein, zugesetzt. Dann wird der Tabak aufeinander geschichtet und der Gärung überlassen, dabei aber vor starker Erhitzung stetig bewahrt. Nach der Gärung, die je nach den Umständen einige Tage bis Wochen, bei schon gemahlenem Tabak, den man zu diesen Zweck in grosse Kisten fest einschlägt, oft sehr lange Zeit dauert, werden die Blätter entweder direkt zerschnitten und zermahlen oder aber zunächst karottiert, d. h. in Leinwandtücher auf folgende Weise fest eingepackt. Man breitet das feuchte Tuch auf dem Tisch aus und legt ca. 21/2—4 kg noch feuchter Blätter der Länge nach so auf dasselbe, dass die kleinsten Blätter in die Mitte, die grössten Blätter aber nach aussen kommen, um die Hülle zu bilden. Nachdem die Blätter gelegt sind, wird das Tuch so zusammengezogen und übereinander gelegt, dass das Ganze die Form eines an beiden Enden spitz zulaufenden Cylinders, einer sog. Puppe erhält. Dann wird die Puppe noch mit einem Bindfaden umbunden, die Spitzen fest zugebunden und etwa hervorstehende Blattstiele abgeschnitten. Endlich wird mittels maschineller Einrichtung die Puppe zusammengepresst, stärker geschnürt, was man unter Umständen nach einigen Tagen wiederholt und endlich dicht und fest mit Bindfaden umwickelt. ficelliert. Damit ist die Karotte fertig, man verpackt sie und kann sie Jahrelang lagern lassen, wobei sie nicht verdirbt, vielmehr in ihrer Qualität nur gewinnt. Eine gute Karotte muss sich in der Mitte wie Speck durchschneiden.

Es bedarf keines Beweises, dass im Schnupftabak Gärungen vor sich gehen und die Ursache der Verbesserung des Tabaks

¹) Vergl. die verschiedenen Rezepte in dem ausgezeichneten Werke Hermestadts, Gründliche Anleitung zur Kultur der Tabakspflanze und der Fabrikation des Rauch- und Schnupftabaks. Berlin, 1822, S. 371—499, sowie bei Wagner, a. a. O., S. 420—457.

sind. Über die Natur dieser Gärungen sind wir freilich nicht unterrichtet, und man darf nur vermuten, dass in der Karotte Organismen, die des Luftzutritts zu ihrer Thätigkeit entbehren können, dabei hauptsächlich wirksam sind. Ein Bestandteil vieler Saucen hat mich nun auf die Vermutung geführt, es möge sich dabei unter anderen auch um eine Alkoholgärung handeln. Das ist der Zusatz von Weinhefe, der bei der Schnupftabakfabrikation häufig in Anwendung gebracht wird, so z. B. nach Wagner zur Bereitung von St. Omer, Pariser Tabak, St. Vincent u. s. f. 1) Der vielfach in solchen Saucenrezepten erwähnte direkte Zusatz alkoholischer Flüssigkeiten (Wein, Branntwein) zu Schnupftabaken bestärkt mich in der Vermutung, dass Alkohol eine nicht ganz unwesentliche Rolle unter den Bestandteilen des Schnupftabaks spielen müsse, wenn auch der Grund des Zusatzes nicht bekannt ist. Auch die Erfahrung, dass die Art der zugesetzten Hefe für die Qualität des Tabaks nicht ohne Bedeutung ist, dass insbesondere Bierhefe nicht geeignet ist, die Weinhefe zu ersetzen, indem sie dem Tabak einen unangenehmen Geruch verleiht, 2) weist darauf hin, dass alkoholische Gärung eine wesentliche Rolle bei der Schnupftabakbereitung spielt. Es ist ja bekannt, dass verschiedene Hefen und Heferassen auch verschiedene Bouquetstoffe selbst in gleichen Gärflüssigkeiten erzeugen. Eine Vorbedingung zum Eintritt alkoholischer Gärung ist fast stets gegeben, indem die grosse Mehrzahl der Saucenrezepte zuckerhaltige Stoffe oder Zucker selbst als Bestandteil aufführen: es ist aber auch nicht unmöglich, dass selbst im zuckerarmen oder zuckerfreien Tabak durch Thätigkeit von Mikroorganismen gärungsfähige Kohlehydrate erzeugt werden.

Zunächst versuchte ich im gärenden Schnupftabak Alkohol qualitativ nachzuweisen. Von der Firma Gebr. Lotzbeck in Lahr wurde mir zu meinen Zwecken in dankenswertester Weise eine Karotte St. Vincent zur Verfügung gestellt. Der Wassergehalt einer Querscheibe aus der Karotte betrug 29.09%. Direkt reduzierender sowie invertierender Zucker war nicht

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Wagner, a. a. O., S. 439, 442, 454. — Vergl. auch Hermbstädt, a. a. O., S. 399, 400, 404 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vergl. Koller, Der Tabak in naturwissenschaftlicher, landwirtschaftlicher und technischer Beziehung. Augsburg, 1858, S. 75 Anm., sowie S. 127 bis 128. — Wagner, a. a. O., S. 248 und 289.

oder nur in Spuren vorhanden; die Ausscheidung von Kupferoxydul war, auch nach Inversion, erst sichtbar, als der Boden der zu dem Versuch benutzten Porzellanschale mit einem Filtrierpapierbausch abgewischt wurde, auf dem letzteren zeigte sich die Rotfärbung. Sehr reich ist der Gehalt an Chlornatrium, das ja einen Bestandteil der meisten Schnupftabaksauce bildet. wässrige Auszug von 25 g Karottentabak wurde der Destillation unterworfen; die zuerst übergegangene Portion des Destillats gab die HAAGER'sche Reaktion (Bildung von Jodoformkristallen und -Kristallaggregaten bei Zusatz von Jod- und Kalilauge) in ausgezeichneter Weise. Bei der grossen Zahl von Substanzen aber. welchen diese Reaktion gemeinsam ist, wurde nicht versäumt, auch durch Bildung des Essigsäure- und Benzoylesters im Destillat des Auszugs von einem grösseren Tabaksquantum das Vorhandensein von Äthvlalkohol ausser Zweifel zu setzen. In der beim Wein üblichen Weise (Eindampfen mit Sand und Kalk) wurde auch ein anderes Gärungsprodukt, das Glycerin, im wässrigen Extrakt von 250 g Karottentabak nachzuweisen versucht. Natürlich war das erhaltene Endprodukt der Operationen unter anderem mit Nikotin verunreinigt (Reaktion alkalisch) und braun gefärbt. Die erhaltene dicke Flüssigkeit schmeckte infolge der Beimischungen nicht süss, vielmehr scharf und brennend und zog an der Luft Wasser an, wurde dünnflüssiger. Die Glycerinreaktion nach Reichl (Glycereinbildung) gab die Flüssigkeit zwar nicht, es ist ja bekannt, dass diese durch Verunreinigungen leicht gestört wird; wohl aber wurde beim Schütteln mit Benzovlchlorid und Natronlauge eine leider ebenfalls gefärbte, also verunreinigte Masse erhalten, welche wohl als Benzoylester des Glycerins anzusprechen sein dürfte. 24 stündigem Stehen unter schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser blieb eine fast rein weisse feste Masse zurück, deren Schmelzpunkt zu bestimmen wegen der zu geringen Menge nicht gelang.

Von Mikroorganismen wurden mit Hilfe des Plattenkulturverfahrens neben Schimmelpilzen nur einige Bakterien isoliert. Als aber sterilisierte 10 prozentige Rohrzuckerlösung mit einer Spur unter allen Kautelen dem Innern der Karotte auf frischer, mit sterilisiertem Messer gemachter Schnittfläche entnommenen Tabaks geimpft wurde, ging dieselbe bald in ziemlich heftige Gärung über. Die mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes

eines der Fläschchen zeigte neben Bakterien zahlreiche hefeähnliche Zellen und Sprossverbände. Am 11. Tage war die
Gärung beendet, die ganze Flüssigkeit war gleichsam erstarrt
zu einem dicken, zusammenhängenden, wesentlich aus einem
Mycel mit Gemmen, hefeähnlichen Zellen etc. bestehenden Schleim,
auf dessen Oberfläche Mucor racemosus fruktifizierte. Dieser
Mucor dürfte also auch der Urheber der Gärung der Rohrzuckerlösung gewesen sein und ihm auch der grösste Teil der
"Hefezellen" im Bodensatz der gärenden Lösungen angehört
haben. Von den Gärungsprodukten wurde Alkohol im Destillat
nachgewiesen. Der Rohrzucker in der Lösung war invertiert
worden.

Auch auf feucht gehaltenen Scheiben der Karotte erschien stets Mucor racemosus, wie denn Mucor-Arten auf gärendem Schnupftabak gern zu erscheinen pflegen, 1) eine Beobachtung, die deshalb interessant ist, weil auf dem nicht saucierten Tabak das Vorkommen von Mucor zu den grössten Seltenheiten gehört.

Ich weiss nicht, ob der in der St. Vincentkarotte gefundene Alkoholgehalt durch die Gärthätigkeit des Mucor resp. einer Hefe erst an Ort und Stelle gebildet ist, oder ob zur Sauce schon eine alkoholische Flüssigkeit verwendet wurde, und möchte deshalb mehr Gewicht auf folgenden Versuch legen.

Im Mörser gepulverter Tabak (100 g) wurde mit einer Lösung von 5 g Glykose und 1 g Salmiak in möglichst wenig Wasser versetzt, im Mörser unter allmählichem Zusatz von geringen Wassermengen durchgeknetet, bis das Ganze eine gleichmässig durchfeuchtete Masse bildete, dann in ein Becherglas eingepresst und mit einer passenden Glasplatte und darauf gelegten Gewichtsstücken beschwert. Nach 20 tägiger Dauer des Versuchs, während welcher in einigen kleinen Hohlräumen an der Glaswand ein weisses Mycel, einem Mucor angehörend, aufgetreten war, wurde der Tabak herausgenommen, mit destilliertem Wasser ausgezogen und der Extrakt destilliert. Im Destillat war Alkohol nachzuweisen, hier ohne Zweifel ein Gärungsprodukt des aufgetretenen Mucor.

Da der Versuch bei jeder Wiederholung gelang, so trage ich kein Bedenken, die Erfahrung insofern zu verallgemeinern,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Microl, Note sur les végétations qui se développent pendant la fermentation du tabac. Mémorial des Manufactures de l'Etat. Tabacs. Tome II, Livr. 2, Paris, Mai 1891, p. 184 ff.

als ich in den mit zuckerhaltigen Saucen imprägnierten Tabaken das Stattfinden einer alkoholischen Gärung annehmen möchte. Welche Rolle diese Gärung spielt, welche andere (Spaltpilz-) Gärungen neben ihr stattfinden, diese Fragen müssen spätere Untersuchungen zu lösen suchen, die aber natürlich nur dann Erfolg versprechen, wenn sie in steter Verbindung mit einer Schnupftabakfabrik und unter Benützung der von der Praxis der Schnupftabakfabrikation gesammelten Erfahrungen unternommen und ausgeführt werden, was mir zur Zeit leider unmöglich ist.

## X. Über die Mittel zur Hebung der Qualität des Tabaks.

Es ist mir nicht möglich, die vorstehend und in früheren Berichten mitgeteilten Untersuchungen über den Tabak fortzusetzen. Ich will deshalb hier zum Schluss noch meine Ansichten mitteilen über die Mittel, welche uns zu Gebote stehen, eine Hebung der Qualität des Tabaks herbeizuführen. Ansichten, welche sich im Laufe mehrjähriger eigener Untersuchungen und bei einer, wie ich glaube, ziemlich vollständigen und eingehenden Verfolgung der reichen Litteratur über diesen Gegenstand herausgebildet haben. Ich sehe dabei ab von der Behandlung des Tabaks von der Ernte an bis zur definitiven Verwendung, berücksichtige also insbesondere die Methode des Trocknens und die Fermentation nicht, setze auch passende Bodenverhältnisse als selbstverständliche Grundbedingung der Tabakskultur¹) voraus und gehe nur auf die insbesondere dem Pflanzer zufallenden Massregeln beim Tabakbau ein. Solche sind Samenzucht, Laubbehandlung und Düngung.

Unter ihnen halte ich die sorgfältigste Zucht des Aussaatmaterials für die wichtigste Massregel, ohne welche überhaupt kein Fortschritt zu erzielen ist. Die Geschichte aller Kulturpflanzen lehrt das zur Genüge; es wird indes beim Tabakbau viel zu

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Vgl. darüber besonders die lehrreiche Abhandlung von van Bemmelen: Über die Ursachen der Fruchtbarkeit des Urwaldbodens in Deli (Sumatra) und auf Java für die Tabakskultur und der Abnahme dieser Fruchtbarkeit. Versuchs-Stationen XXXVII, 1890, S. 374—408.

wenig Gewicht darauf gelegt. Es kommt nicht nur darauf an, guten, keimfähigen Samen zu erziehen, wie er nur von vollständig normalen, in gutem Vegetationszustande befindlichen und insbesondere nicht der Blätter beraubten Pflanzen gewonnen werden kann, und diesen bei der Aussaat richtig zu behandeln,1) sondern noch viel wichtiger ist die Auswahl der zu Samenträgern bestimmten Pflanzen selbst. Alljährlich sollte man nur Pflanzen mit den grössten und schönsten Blättern zur Samenernte bestimmen und diese im Tabakfelde selbst auswählen. nicht auf besonders nährstoffreichem Boden in grösserer Pflanzweite von vornherein dazu heranziehen. Nur im ersteren Fall ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, in der grossen Flächenentwicklung und den sonstigen guten Eigenschaften der Blätter. wegen deren man die Auswahl trifft, es mit erblichen Eigenschaften zu thun zu haben. Die grossen Unterschiede dicht nebeneinander erwachsener Pflanzen im Kaligehalt, welche die Untersuchung fast regelmässig zu Tage fördert, scheinen mir sogar darauf hinzuweisen, dass man auch hier eine individuelle, vielleicht erblich fixierbare Eigenschaft vor sich hat.

Die Geschichte des Tabakbaues in verschiedenen Gegenden beweist das zur Genüge. Der Deutschen landwirtschaftlichen Presse<sup>3</sup>) entnehme ich über die Entstehung einer vorzüglichen Sumatrasorte, dass dieselbe von den Nachkommen einer einzigen; · im verwilderten Zustande zufällig aufgefundenen Tabakstaude stammt, deren Blätter hervorragend gute Eigenschaften zeigten. so dass sie sich als Deckblattmaterial für Cigarren vorzüglich eigneten. Die Klagen über den Rückgang der Tabakkultur auf Java, die anfangs der 70er Jahre laut wurden, nannte der damalige Direktor des botanischen Gartens zu Buitenzorg. Dr. Scheffer. übertrieben und führt sie, soweit sie berechtigt seien, auf die unzweckmässige Samenzucht zurück, indem man vielerorts Samen von abgeblatteten Pflanzen verwende: gutes Saatgut erhalte man nur von kräftigen, ausschliesslich dem Zweck der Samenzucht dienenden Pflanzen. In der Residentschaft Blitar, wo man durch Wahl des Samens von Pflanzen mit breiten, schnell reifenden Blättern eine Verbesserung der ur-

Vgl. Beinling und Brheens, Über Tabaksamen und Anzucht der Setzlinge. Landw. Versuchs-Stationen XL, 1892, S. 339—349.
 1893, XX, No. 10, S. 92.

sprünglich eingeführten Sorte anstrebte, war denn auch kein Rückgang wahrzunehmen.1)

Es ist kein Grund vorhanden, an den Erfolgen, die ein solches Vorgehen der Tabakpflanzer auch in Deutschland haben könnte, zu zweifeln. Das sog. Ausarten des Tabaks, insbesondere auch neu eingeführter, sonst als gut bekannter Sorten, das nach mehr oder minder langer Kultur einzutreten pflegt und das man vielfach in den Interessentenkreisen auf Bastardierung mit der ausgebauten alten Sorte zurückführt, hat sicherlich seinen Grund in dem Unterlassen jeder Auswahl der Samenträger, und daher erklärt sich wohl auch wenigstens zum Teil die ganz verschiedene Wertschätzung von Tabaken aus ganz nahe gelegenen Orten. Auf die Hindernisse, welche einer solchen rationellen Kultur insbesondere gewisse Verhältnisse im Tabakhandel bereiten, näher einzugehen, ist hier nicht der Ort.

In Baden, wo die Bestrebungen zur Hebung des Tabakbaus weit in das vorige Jahrhundert zurückreichen, wurde damals schon ein Weg eingeschlagen, der meiner Ansicht nach sehr aussichtsvoll ist, die Anzucht neuer Tabaksorten durch künstliche Fremdbestäubung. Der Karlsruher Botaniker Koel-REUTER erzog den Bastard Nicotiana tabacum × paniculata, den er als zum Anbau sehr geeignet empfahl.2) Einen besondern Erfolg dürfte diese Sorte allerdings schon deshalb nicht gehabt haben, weil dieselbe kaum Samen ansetzen würde und daher alljährlich neu gezüchtet werden müsste. Mir wurden derartige Versuche nahegelegt durch die Beobachtung, dass hier zu Lande gebauter Sumatratabak nicht nur dem Roste sehr unterworfen ist, sondern auch trotz besserer Qualität und dadurch erzielter höherer Preise in seinen Ertragsverhältnissen hinter den gewöhnlichen Landsorten so zurücksteht, dass sein Anbau mit einem Fehlbetrage gegenüber den letzteren ausging. Es sollte nun versucht werden, durch Kreuzung eines Landtabaks, des sog. Friedrichsthaler Tabaks, mit Sumatratabak eine nicht nur weniger empfindliche. sondern auch ertragreichere Sorte zu gewinnen.

¹) Der botanische Garten S'Lands Plantentuin zu Buitenzorg auf Java. Leipzig 1893, S. 383 ff. Über die Sorgfalt, welche man in Deli der Auswahl der Samenpflanzen sowohl wie der Reinigung der Samen selbst widmet, vgl. man: G. E. HAARSMA, Der Tabaksbau in Deli. Amsterdam 1890, S. 141—143.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) GMELIN, Einfluss der Naturwissenschaft auf das gesamte Staatswohl. Karlsruhe 1809, S. 87.

Die Bastardierung der Nicotiana tabacum wird ausserordentlich erleichtert durch ihre blütenbiologischen Verhältnisse. die schon von Kirchner genauer geschildert sind.1) Der untere Teil der ca. 50 mm langen Blumenkrone ist auf ca. 30 mm Länge eng cylindrisch. Etwa auf der Mitte der Höhe dieses Hohlcylinders entspringen die Filamente der Staubfäden. Der obere Teil ist glockig erweitert, die Kronenzipfel sind ausgebreitet, rosa gefärbt. Die Antheren stehen bei den von mir beobachteten Varietäten bis auf eine tiefer stehende ziemlich auf gleicher Höhe wie die Narbe, und da die Antheren sich zugleich mit der Blüte oder noch vor dieser öffnen, und die Narbe gleichzeitig belegungsfähig ist, so ist spontane Selbstbestäubung unausbleiblich und auch, wie die Versuche von Comes und Darwin lehren, 2) von vollem Erfolg. Ich möchte noch weiter gehen und behaupten, dass die überwiegende Mehrzahl der an einer Pflanze entstehenden Samen der Bestäubung mit Pollen derselben Blüte oder doch desselben Stockes ihre Entstehung verdanken. Die lebhafte Farbe, der Reichtum der Blüten an Honig, der von einem gelben Ringe an der Basis des Fruchtknotens abgesondert wird und die Kronenröhre oft bis zu einer ziemlichen Höhe erfüllt, weisen allerdings darauf hin, dass der Tabak der Insektenhilfe bei der Bestäubung angepasst ist. Die Bestäuber müssten indes sehr langrüsselig sein, und unter den von mir beobachteten Besuchern, Hummeln und Bienen, war keiner langrüsselig genug, den Honig zu erreichen, sie sammelten Pollen. Bei den obwaltenden Verhältnissen in der einzelnen Blüte sowohl wie bei dem gleichzeitigen Blühen zahlreicher Blüten an derselben Pflanze, die meist nacheinander besucht werden, werden übrigens alle besuchenden Insekten in den meisten Fällen Pollen derselben Blüte oder doch Pollen von Blüten desselben Stocks auf die Narbe übertragen, eine wirkliche Fremdbestäubung dürfte nur selten zu stande kommen.

In der Heimat des Tabaks dürfte das übrigens anders sein, indem ich vermute, dass die bei uns schon vorhandene Proterogynie dort weit ausgeprägter ist und Fremdbestäubung begünstigt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) O. Kirchner, Neue Beobachtungen über die Bestäubungseinrichtungen einheimischer Pflanzen. Programm der 68. Jahresfeier der Königl. Württ. Akad. Hohenheim. Stuttgart 1886. — Flora von Stuttgart. Stuttgart 1887, S. 572 ff.

<sup>3)</sup> O. COMES, Studii sulla impollinazione in alcune piante. Napoli 1874, p. 4 ff. — Ch. Darwin, Die Wirkungen der Kreuz- und Selbstbefruchtung im Pflanzenreich. Übersetzt von J. V. Carus. Stuttgart 1877, S. 194 ff.

Öffnet man nämlich eine dem Aufblühen nahe Knospe, so findet man in ihr die Antheren meist noch grünlich gefärbt und geschlossen, auch noch unterhalb der Narbe stehend, die letztere dagegen schon vollständig bestäubungsreif. So verhielten sich wenigstens die untersuchten Blüten aller mir zu Gebote stehenden Varietäten in den letzten drei Jahren. In der geöffneten Blüte sind auch die Antheren geöffnet und entlassen ihren Pollen. Der Tabak ist also auch bei uns proterogyn, indes ist diese Eigenschaft für den Zweck der Fremdbestäubung unnütz, weil unter unsern klimatischen Verhältnissen die Blüte die rein weibliche Periode als geschlossene Knospe durchlebt. Dieses Verhalten erleichtert die künstliche Fremdbestäubung ausserordentlich; es genügt, an der dem Aufbrechen nahen Knospe die Geschlechtsorgane frei zu legen, am besten durch einen Ringschnitt, der es ermöglicht, den oberen Teil der Korollenröhre fortzunehmen, und dann nach Entfernung der noch ungeöffneten Antheren die Narbe mit dem Pollen der als Vaterpflanze gewählten Varietät zu betupfen, um mit ziemlicher Sicherheit Fruchtansatz zu erzielen. Umhüllung mit Gaze, Papierdüten oder noch einfacher mit der vorher entfernten Kronenröhre, die umgekehrt über Griffel und Filamente gestülpt wird, sichert dann gegen Besuch von Insekten, die eventuell anderen Pollen auf die Narbe bringen könnten. Schon nach kurzer Zeit ist diese Gefahr übrigens nicht mehr zu fürchten, da nach Gärtner, wenigstens bei andern Nicotiana-Arten, Fremdbestäubung schon nach 2 Stunden nicht mehr durch Bestäubung mit dem eigenen Pollen rückgängig gemacht werden kann. 1)

Für die Seltenheit der natürlichen Fremdbestäubung bei Nicotiana tabacum habe ich übrigens auch einen direkten Beweis. Im Jahre 1893 wurden von je 8 dicht nebeneinander stehenden Pflanzen der Sorten: Friedrichsthaler, Connecticut und Sumatra Samen gezogen. Keine der aus ihnen erwachsenen Pflanzen aber zeigte intermediäre Charaktere oder auch nur den hervorragend üppigen Wuchs, der die aus Fremdbestäubung mit einem neuen Stamm hervorgegangenen Pflanzen schon in Darwins Versuchen mit Nicotiana tabacum<sup>2</sup>) charakterisierte,

K. FR. GAERTNER, Versuche und Beobachtungen über Bastarderzeugung im Pflanzenreich. Stuttgart 1849, S. 39.
 A. a. O. S. 201 ff.

und den ich für das von mir gezogene Kreuzungsprodukt: Sumatra  $\mathcal{Q} \times$  Friedrichsthaler  $\mathcal{O}$  bestätigen kann. Diese Kreuzung war an einigen Blüten derselben Sumatrapflanzen vorgenommen, von denen auch der verwendete reine Sumatrasamen stammte. Die aus der umgekehrten Kreuzunge erhaltenen Kapseln gingen leider durch einen Zufall verloren.

Die Samen, welche aus der Kreuzung hervorgingen, unterschieden sich in nichts von den spontan enstandenen. Dagegen zeichneten sich die im Jahre 1894 aus ihnen erzogenen Pflanzen durch einen ungemein üppigen Wuchs und ausserordentlich breite Blätter vor den dicht daneben auf dem Felde ausgepflanzten reinen Sorten aus. Kaum eine der ca. 40 Pflanzen war von Rost befallen, während der Sumatra gerade in ihrer Nachbarschaft sehr stark daran litt; das Blatt unterschied sich durch seine Textur im frischen Zustande sehr vorteilhaft von dem Friedrichsthaler Gundi und näherte sich dem Sumatra, den es in seiner Grösse übertrifft.

Auch im dachreifen Zustande hat das Kreuzungsprodukt von Sumatra und Friedrichsthaler wenigstens in der ersten Generation über Erwarten gehalten, was es im grünen Zustande versprach. Der Vorsitzende des Tabakvereins Mannheim, Herr Kaufmann Bensheim, dem ich ein Muster zur Beurteilung vorlegte, schreibt mir darüber folgendes: "Das Produkt dieser Kreuzung ist ein sehr glückliches zu nennen. Beide Sorten scheinen sich höchst vorteilhaft zu ergänzen. Die Blattstruktur ist geradezu ideal, richtige Länge, Feinheit, Adernlauf, Farbe und Elasticität, kurz alle für ein Cigarrendeck erforderlichen äusseren guten Eigenschaften sind vorhanden, es erübrigt nur die innern zu entwickeln. Was noch fehlt, sind weisser Brand und milder Geschmack," allerdings wichtige Eigenschaften, von denen es fraglich ist, ob ihr Mangel auf Boden- und Düngerverhältnisse zurückzuführen ist, oder ob sie sich bei fortgesetzer Zuchtwahl und Auslese verbessern lassen. Die beiden elterlichen Sorten, Friedrichsthaler sowohl wie Sumatra, standen übrigens nach dem Urteil desselben erfahrenen Tabakhändlers dem Kreuzungsprodukt, mit dem sie die gleichen Witterungsverhältnisse, denselben Boden geteilt hatten, weit nach. Der Friedrichsthaler war unentwickelt im Blatt, dick, wild, brannte allerdings gut, schmeckte aber schlecht, der Sumatra liess in

Brand und Geschmack viel zu wünschen übrig und war sehr leicht.  $^{1}$ )

Es ist natürlich sehr fraglich, ob die angegebenen günstigen Eigenschaften sich in der zweiten Generation als konstant erweisen werden. Sollte das aber auch nicht der Fall sein, und das Kreuzungsprodukt, wie in so vielen andern Fällen, in der zweiten Generation stark variieren, so bin ich doch von der Möglichkeit überzeugt, dass aus diesen Variationen konstante Rassen durch wiederholte Auslese und Zuchtwahl gezogen werden können.

Eine geringere Bedeutung, als der Frage der Sorte und der Samenzucht, ist meines Erachtens der Frage der Laubbehandlung beizumessen. Immerhin ist es gewiss, dass auch hier eine den klimatischen Verhältnissen und insbesondere dem Wachstum der einzelnen Pflanze angepasste Art der Laubbehandlung imstande ist, die Qualität des Tabaks in bestimmter Richtung zu beeinflussen. Gewiss ist, dass unter sonst gleichen Umständen die Qualität von der Zahl der zur Reife gelangenden Blätter stark beeinflusst wird, dass z. B. niederes Köpfen bei einer kräftig wachsenden Pflanze ein schwereres, dickeres Blatt erzeugt als höheres Gipfeln. Auch weitere Versuche über die früher<sup>2</sup>) als holländische Methode bezeichnete Art der Behandlung, Stehenlassen der obersten Geizen, die auf 2 Blätter eingekürzt werden, und über den Einfluss des Knickens der Geizen, statt des gänzlichen Ausbrechens, sind sehr erwünscht und dürften Erfolg versprechen. Dagegen halte ich den Einfluss des früheren oder späteren Ausbrechens der Geizen auf die Qualität des Blattes für ziemlich gering, so lange man die Geizen überhaupt entfernt und sie nicht bis zum Blütenansatz oder noch länger wachsen lässt.

Besonders erwünscht würde eine kritische Prüfung der Frage sein, welchen Einfluss der Gehalt des Blattes an Kohlehydraten bei der Ernte auf die Qualität des Tabaks hat.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Herrn Bensheim, der bei meiner Beschäftigung mit dem Tabak mir stets, wo es nötig wurde, durch Rat und Auskunftserteilung behilflich war, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für seine freundliche Unterstützung meiner Arbeiten aussprechen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Behrens, Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tabakpflanze. VIII. Die Laubbehandlung des Tabaks und ihr Einfluss auf die Qualität der Blätter. Landw. Versuchs-Stationen XLV, 1895, S. 462 ff.

MÜLLER-Thurgau vertritt in seiner wiederholt citierten Arbeit 1) die Ansicht, dass ein möglichst hoher Stärkegehalt des Blattes bei der Ernte für die Qualität des Produktes ausserordentlich erwünscht sein müsse, indem die Umsetzung der Eiweissstoffe beim Trocknen im Zusammenhange stehe mit derjenigen der Kohlehydrate und um so vollständiger sein dürfte, je mehr von den letzteren anfänglich vorhanden ist. Er nimmt also an. dass die Zersetzung der Eiweissstoffe zu Amidoverbindungen parallel gehe der Veratmung der Kohlehydrate. Abgesehen davon. dass es absolut nicht sicher ist, ob eine möglichst weitgehende Umsetzung der Eiweissstoffe überhaupt für die Qualität des Tabaks als wesentliches Moment in Betracht kommt - ich selbst bin allerdings ebenfalls dieser Ansicht -, sind wir heute wohl mehr geneigt, überhaupt nur die Eiweissstoffe als die die Atmung unterhaltenden Stoffe anzusehen; im Atmungsprozesse zerfallen sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Amiden, welch letztere zu Eiweissstoffen vorhandenen Kohlehvdraten wieder regeneriert werden. Danach aber würde bei der mit dem fortschreitenden Wasserverluste stetig abnehmenden Energie der Stoffwechselprozesse im trocknenden Tabakblatt gerade ein niederer Gehalt an Kohlehydraten die möglichst weitgehende Umsetzung der Eiweissstoffe befördern und das erwünschte Verhältnis also geradezu ein umgekehrtes sein, wie es Müller-Thurgau annimmt.

Die exakte Entscheidung ist um so leichter, als man es in der Hand hat, durch Verdunkelung der einen Spreitenhälfte während einiger Tage vor der Ernte diese beliebig ärmer an Stärke zu machen, um sie nachher im dachreifen Zustande mit der anderen Hälfte zu vergleichen. Der Einfluss des Kohlehydratgehaltes muss in dem Verhältnis des Gesamtstickstoffgehalts zum Gehalt an Eiweissstickstoff dann hervortreten.

Ein weiteres Mittel, die Qualität des Tabaks zu heben, ist die sachgemässe Düngung. Trotz der zahlreichen Düngungsversuche, die in der Litteratur vorliegen, ist die Frage der Düngung noch sehr unklar, und ich glaube nicht zu viel zu sagen, wenn ich behaupte, dass die Ergebnisse der bisherigen Tabakdüngungsversuche so ziemlich im umgekehrten Verhältnis zu der für dieselben aufgewandten Mühe und Arbeitskraft stehen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Über das Verhalten von Stärke und Zucker in reifenden und trocknenden Tabakblättern. Landw. Jahrb. XIV, 1885, bes. S. 508 ff.

Seit den im Jahre 1860 erschienenen Untersuchungen Schlösings ist man geneigt, dem Kali- und Chlorgehalt des Tabaks eine besondere Rolle bei der Verbrennlichkeit zuzuschreiben. Ich lasse es dahingestellt, bis zu welchem Grade man ein Recht dazu hat, bin aber für meine Person der Ansicht, dass die Resultate von Glimmversuchen an Papier, das mit Salzlösungen getränkt ist, nur mit äusserster Vorsicht auf das Tabakblatt zu übertragen sind, da in letzterem die Stoffe auf bestimmte, sogar eventuell kleine Gewebeteile beschränkt. in diesen lokalisiert sein können. Die schwere Verbrennlichkeit eines Tabaks z. B., der reich an Chlorsalzen ist, wird nicht immer dadurch gehoben, dass man die letzteren auslaugt, und ich bin sehr geneigt, hier der durch den Salzreichtum des Bodens hervorgerufenen fleischigen Struktur des Blattes mindestens die gleiche Schuld an der schweren Verbrennlichkeit zuzuschreiben, wie den Chlorsalzen an sich. Auch geht schwere Brennbarkeit durchaus nicht immer mit hohem Chlor- und Phosphorsäure- oder niederem Kaligehalt parallel. Vielfach ist das allerdings der Fall, und eine direkte Wirkung dieser Verbindungen und der chemischen Zusammensetzung überhaupt auf die Glimmdauer soll durchaus nicht in Abrede gestellt werden. Nur ist dieselbe, glaube ich, geringer, als man im allgemeinen annimmt, und daher auch die Aussicht, durch reiche Kalidüngung ohne weiteres gut brennbare Tabake zu erhalten, eine recht geringe. Es liegt sogar die Gefahr nahe, durch Einbringen der Salze in den Boden auf demselben schwere, fleischige und dicke Blätter zu erzielen, so dass die fleischige Struktur des Ernteprodukts verdirbt, was die Kalianhäufung in den Blättern gut machen soll. Eine grosse Anzahl von Düngungsversuchen liefert geradezu Beweise für das Bestehen dieser Gefahr. Inwieweit neben der direkten ungünstigen Einwirkung der in den Boden gebrachten Düngesalze auf die Blattstruktur noch die bekannte Eigenschaft derselben, die Krustenbildung des Bodens zu befördern, wirksam ist, bleibe dahingestellt. Jedenfalls müssen alle Düngungen zu Tabak schon möglichst lange Zeit vor dem Aussetzen der Pflanzen eingebracht werden. Ich habe im Vorhergehenden schon einmal Gelegenheit genommen, hervorzuheben, dass auch die Fähigkeit, grössere Mengen von Kali aus dem Boden aufzunehmen und in den Blättern zu speichern, eine individuelle Eigenschaft mancher Pflanzen zu sein scheint: daraus würde sich auch erklären, dass

in so vielen Fällen die Pflanzen auf eine Kalidungung durchaus nicht durch Kalispeicherung reagieren.

Ist die Frage der Kalidüngung somit eine noch offene, so können wir dagegen mit Gewissheit sprechen von der grossen Gefährlichkeit der Stickstoffdüngung für die Qualität des Tabaks. Schon Nessler hat, insbesondere in seiner letzten inhaltsreichen Arbeit über den Tabak. 1) an verschiedenen Stellen auf die grosse Gefahr und geradezu schädliche Wirkung reichlicher Stickstoffdüngungen hingewiesen. Starke Stickstoffdüngungen erzeugen ein tiefgrünes, fleischiges Blatt, oft sehr langgestreckt, aber schmal, dickrippig und mit gewellten Spreiten, also zur Verwendung für Cigarrentabake schon wegen der Form des Blattes unbrauchbar. Es ist ja eine bekannte Erfahrung, dass reiche Stickstoffdüngung, z. B. Düngung mit Blutmehl, Pferdemist u. s. w. bei den damit versehenen Pflanzen Missbildungen der verschiedensten Art begünstigt. Auch an den wild wachsenden Pflanzen findet man solche besonders auf fettem Boden, an Grabenrändern, auf Komposthaufen u. s. w. Nach DE VBIES fördern starke Stickstoffdüngungen das Auftreten von Zwangsdrehungen und ähnlichen Missbildungen.2) So erzeugt starke Düngung mit Blutmehl, Jauche, Chilisalpeter, auch Pferdemist u. s. w. beim Tabak geradezu missbildete Blätter. Wenigstens die Neigung, solche zu erzeugen, scheint übrigens erblich zu sein, wie man wohl daraus schliessen darf, dass auf gleich gedüngtem Boden neben solchen missbildeten Stöcken ganz normale stehen, und erstere wohl auf den meisten Tabakfeldern nicht ganz fehlen dürften. Jedenfalls wäre es ganz unvorsichtig, von solchen Stöcken, die man in der Pfalz als "verbastardiert" bezeichnet, Samen zu ernten. Schon in den Düngungsversuchen Hermbstädts<sup>3</sup>) im Anfange unseres Jahrhunderts zeigte sich diese ungünstige Wirkung stickstoffreicher Dünger auf die Qualität der zu Rauchzwecken gebauten Tabake;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) NESSLER, Über den Bau und die Behandlung des Tabaks. Anbauversuche und Untersuchungen der landw. chemischen Versuchsanstalt Karlsruhe. Versuchs-Stationen XL, 1892, S. 395—438, bes. 426 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) DE VEIES, Eine Methode, Zwangsdrehungen aufzusuchen. Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft XII, 1894, S. 25—39, bes. 26 und 31.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Hermbstädt, Gründliche Anleitung zur Kultur der Tabakpflanzen und der Fabrikation des Rauch- und Schnupftabaks. Berlin 1822, S. 109 ff.

während ihm humose Pflanzenerde und Rinviehmist den besten Tabak lieferten, war die Qualität beim Pferdemist schon eine geringere und nahm noch mehr ab bei Verwendung noch stickstoffreicherer Dünger, z. B. Schafmist. Die Gefährlichkeit des Guano hat sich bekanntlich in den tropischen, Tabak bauenden Ländern, so insbesondere auf Cuba, in der eklatantesten Weise zum grossen Schaden der Pflanzer gezeigt. 1)

Im übrigen kann man natürlich keine Düngungsrezepte geben und muss es jedem Pflanzer selbst überlassen, die richtige Art und Weise der Düngung und Behandlung seiner Tabake selbst herauszufinden. Sehr beherzigenswert sind gerade in der Düngungsfrage die Vorschläge Nesslers,<sup>2</sup>) der hervorhebt, dass eben der ganze Betrieb einer Wirtschaft mit Tabakbau auf die Erzeugung eines kalireichen Stalldüngers eingerichtet sein müsse.

Sehr wünschenswert wären wissenschaftliche suchungen über den behaupteten günstigen Einfluss von Eisendüngungen resp. eisenreichem Boden auf die Farbe des Tabaks im dachreifen Zustande. Auch Stickstoffdungungen sollen die Farbe beeinflussen. Doch sind die Angaben über die Art des Einflusses verschieden. Während die einen behaupten, der Tabak erhalte dadurch eine tiefdunkle Färbung, hat reiche Stickstoffdüngung nach andern zur Folge, dass der Tabak überhaupt grün bleibt. Soweit ich aus ungenügenden, zufälligen Beobachtungen schliessen kann, dürften diese verschiedenen Angaben auf ungleichen Verhältnissen beim Trocknen beruhen. Stark mit Stickstoff gedüngter, daher stickstoffreicher Tabak scheint zur Erzielung der braunen Färbung eine längere Dauer des Trocknens zu beanspruchen; vielleicht sind aber noch andere Verhältnisse dabei wirksam.

Sehr bedauerlich ist es, dass ein sicherer Massstab zur Beurteilung der Qualität des Tabaks überhaupt nicht vorhanden ist. Weder die Bestimmung der Brenndauer, die ja an sich auch unvollkommen genug ist, noch die Blattgrösse u. s. w., am allerwenigsten allerdings die chemische Zusammensetzung sind geeignet, den Tabak in seiner Qualität zu charakterisieren. Selbst das Urteil der Sachverständigen geht nicht selten über denselben Tabak auseinander. Dieses Umhertappen im Dunkeln

<sup>1)</sup> SEMLER, Tropische Agrikultur III. Wismar 1888, S. 339.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) A. a. O. S. 432-434.

ist ein schweres Hindernis bei der wissenschaftlichen Erforschung der Mittel zur Beeinflussung der Qualität. Nur grobe Unterschiede sind zweifellos zu konstatieren, und zunächst dürfte es daher am besten sein, bei Untersuchungen über den Einfluss der verschiedenen Behandlungs- und Anzuchtmethoden auf das Tabakblatt sich ganz bestimmte einfache Fragen zu stellen, z. B. nach dem Einfluss auf den Gehalt an Stickstoff, Nicotin u. s. f., auf das Verhältnis von Eiweissstickstoff zu den Amidoverbindungen u. s. w. Auf diesem Wege allein dürfte man, wenn auch nur langsam und sehr allmählich, zu sicheren und verwertbaren Resultaten gelangen.

Karlsruhe, Landw.-botanische Versuchsanstalt.

## Mitteilungen der Versuchs-Station Möckern.

### Beiträge zur Kühn'schen Methode der künstlichen Verdauung stickstoffhaltiger Futterstoffe durch Pepsinlösung.

Von

Dr. A. KÖHLER (Ref.), Dr. F. BARNSTEIN und Dr. W. ZIELSTORFF.

· Über die von A. Stutzer zuerst angegebenen Vorschriften der künstlichen Verdauung stickstoffhaltiger Futtermittel durch Pepsin- und Pankreaslösung sind an hiesiger Versuchs-Station in den Jahren 1882-1892 zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden. 1) Von verschiedenen Gesichtspunkten aus wurde das STUTZER'sche Verfahren geprüft und abgeändert, bis schliesslich von G. Kuhn für die künstliche Verdauung der bisher gebräuchlichsten Futtermittel eine Methode aufgestellt wurde, nach der "durch Pepsinlösung allein, ohne Nachbehandlung mit Pankreasflüssigkeit, alle stickstoffhaltigen Futterbestandteile in Lösung gebracht werden, welche überhaupt verdaut werden können." Nur bei wenigen Futtermitteln, Abfallprodukten der ätherischen Ölfabrikation, wie Kümmel-, Anis-, Fenchel-, Korianderrückständen, wird das Optimum der Verdauung durch die Künn'sche Methode nicht erreicht; dies thut jedoch der hohen Bedeutung derselben keinen Abbruch, da sie für die Mehrheit der im Handel befindlichen Futterstoffe nach den in grosser Anzahl vorliegenden Resultaten die richtigen Werte über die verdaulichen, stickstoffhaltigen Futterbestandteile liefert.

Nach dem Kühn'schen Verfahren werden 2 g des lufttrockenen, feingemahlenen Futterstoffes zunächst mit 500 ccm Pepsinlösung unter allmählichem Zusatz von Salzsäure, bis die Verdauungsflüssigkeit am Schluss des Versuches 1 % enthält, 48 Stunden bei Blutwärme digeriert, der Rückstand wird als-

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat., Bd. XLIV, S. 188.

dann auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich mit Alkohol und darnach mit Äther extrahiert. Bei der Feststellung dieser Methode sind, abgesehen von den Untersuchungen über die Nachwirkung der Stutzer'schen Pankreaslösung, hauptsächlich nur grössere Versuchsreihen über die anzuwendende Menge der Pepsinlösung, den Salzsäuregehalt derselben und die Zeitdauer des Verdauungsversuches ausgeführt worden. Die weiter sich aufdrängenden Fragen, ob es unbedingt nötig ist, die Salzsäure dem Magensafte allmählich zuzufügen (hier geschah es bis jetzt in zweistündlichen Pausen) oder ob ein zweimaliger Zusatz der Salzsäure dieselbe Wirkung ausübt, ferner, ob sich grössere Differenzen ergeben bei Anwendung nicht entfetteter gegenüber entfetteter Substanz fettreicher Futterstoffe, haben wenig Berücksichtigung gefunden.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrat Professor Dr. Kellner wurde diesen Fragen näher getreten und versucht, sie durch die unten angeführten Verdauungsversuche mit den verschiedenartigsten Futtermitteln zur Entscheidung zu bringen.

Wir benutzten zu diesen Versuchen Pepsinlösung, die nach der Vorschrift von A. Stutzer unter Zusatz von Thymol hergestellt worden war. Durch die erste Versuchsreihe (Tabelle I) sollte zunächst festgestellt werden, in welchem Grade etwa der zweimalige Salzsäurezusatz zu der Pepsinlösung von Einfluss ist auf die Löslichkeit der stickstoffhaltigen Futterbestandteile gegenüber dem bisher üblichen Verfahren, das succesives Zufügen der Salzsäure vorschreibt. Wir verdauten die angeführten Futtermittel zuvörderst nach der unveränderten Kühn'schen Methode (Serie A.), dann erfuhr diese eine Änderung in der Weise, dass die Salzsäure in zwei Portionen dem Magensafte zugefügt wurde (Serie B.). Bei den Versuchen der Serie A. wurden alle zwei Stunden 1.74 ccm einer 11% igen Salzsäure zu der 0.2% HCl enthaltenden Pepsinlösung zugesetzt, bei den unter der Serie B. ausgeführten Bestimmungen dagegen wurden bei Beginn des Versuches 15 ccm und nach 24 Stunden 25 ccm der 11 % igen Salzsäure der Verdauungsflüssigkeit zugefügt. In beiden Fällen enthielt die letztere 1% HCl am Schluss.

Von den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen giebt gewöhnlich jede einzelne das Mittel von drei genügend übereinstimmenden Verdauungsversuchen an.

Tabelle I.

Futtermittel	Es blieb in Prozenten der Trockensubstanz von dem Stickstoff ungelöst bei	Differenz gegen A.		
P uttermitted	A. succe- sivem Zusatze maligem Zu- von HCl satze von HCl	mehr weniger		
Wiesenheu 1893/94	0.521 0.495	- 0.026		
1891/92	0.647 0.613	- 0.034		
		0.004		
1890/91				
Haferstroh 1883/84	0.285 0.296	0.011 —		
Kleeheu 1883/84	0.545 0.545			
Biertreber	0.561 0.566	0.005		
Reisfuttermehl	0 380   0.368	- 0.012		
Roggenkleie	0.244 0.256	0.012 —		
Weizenkleie	0.255 0.245	- 0.010		
Baumwollsaatmehl	0.507 0.495	- 0.012		
Erdnusskuchenmehl	0.372 0.359	- 0.013		
Ricinusmehl	0.773 0.726	- 0.047		
Getr. Schlempe	1.837	0.041		
		0.000		
Mohnkuchen <sup>1</sup> )	0.668 0.648	- 0.020		
Kokosmehl <sup>1</sup> )	0.293 0.293	-   -		
	1			

Aus den vorliegenden Resultaten ergiebt sich, dass durch den zweimaligen Zusatz der Salzsäure zu der Pepsinlösung eine besondere Wirkung auf die Löslichkeit der stickstoffhaltigen Futterbestandteile nicht ausgeübt wird.

Da sich hierdurch das Arbeitsverfahren wesentlich vereinfacht, insbesondere insofern, als die zeitweilige Anwesenheit eines Chemikers während der Nacht nicht mehr erforderlich ist, so wurde bei den weiter anzuführenden künstlichen Verdauungsversuchen der zweimalige Zusatz der Salzsäure beibehalten.

Bezüglich der zweiten uns gestellten Frage, ob durch die Entfettung ölreicher Futterstoffe vor der Behandlung mit Pepsinlösung die Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Futterbestandteile beeinträchtigt wird, erteilen die in der Tabelle II zusammengestellten Zahlen Auskunft.

Die angeführten Futtermittel wurden im Soxhlet'schen Apparat 6 Stunden lang mit Äther extrahiert und dann nach dem oben abgeänderten Verfahren der künstlichen Verdauung unterworfen.

<sup>1)</sup> In Prozenten der lufttrockenen Substanz.

Tabelle II.

Futtermittel	Trockensubst	Prozenten der anz von dem ngelöst bei	Differenz gegen A.		
	A. nicht entfetteter Substanz	B. entfetteter Substanz	mehr	weniger	
Mohnkuchen 1)	0.683 0.279 0.593 0.348 0.236 0.362 1.811 0.684	0.627 0.270 0.593 0.304 0.219 0.340 1.858 0.656	    0.047	0.056 0.009  0.044 0.017 0.022  0.028	

Vorstehende Zusammenstellung lässt deutlich erkennen, dass die Differenzen, welche sich zwischen nicht entfetteter und entfetteter Substanz bei Behandlung mit Magensaft ergeben, zum grossen Teil innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegen. Es dürfte daher aus den Resultaten dieser Untersuchungen der Schluss gerechtfertigt sein, dass für gewöhnlich eine Entfettung der Futtermittel, welche künstlich verdaut werden sollen, nicht von zwingender Notwendigkeit ist.

#### Analytische Belege.

I. Bestimmung der Trockensubstanz.

Die Futtermittel wurden im Wasserstoffstrom bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Futtermittel	Lufttrockene Substanz	Trocken- substanz	º/o	Mittel .
Wiesenheu 1893/94 {	4.4130 4.8440	3.9090 4.2940	88.58 88.65	88.62
Wiesenbeu 1891/92 {	5.1240 5.9450	4.7730 5.5470	93.15 93.31	93.23
Wiesenheu 1890/91	5.0070 5.3180	4.5040 · 4.7750	89.95 89.79	89.87
Haferstroh 1883/84	4.7860 4.9380	4.4080 4.5520	92.10 92.18	92.14
Kleeheu 1883/84 . {	6.255 5.0750	5.6440 4.5850	90.23 90.34	90.29

<sup>1)</sup> In Prozenten der lufttrockenen Substanz.

Futtermittel	Lufttrockene Substanz	Trocken- substanz	°/o	Mittel
Biertreber {	4.8170 5.6970	4.2560 5.0310	88.35 88.31	88.33
Reisfuttermehl {	6.0260 5.0180	5.3630 4.4650	89.00 88.98	88.99
Roggenkleie {	4.6340 5.1413	3.9240 4.3520	84.68 84.62	84.65
Weizenkleie {	5.7030 5.1650	4.8480 4.3890	85.01 84.98	85.00
Baumwollsaatmehl {	6.1700 6.9710	5.5440 6.2660	89.85 89.89	89.87
Erdnusskuchenmehl {	5.0780 5.6090	4.5070 4.9680	88.76 88.57	88.67
Ricinusmehl }	6.3870 5.8380	5.5190 5.0420	86.41 86.37	86.39
Rapskuchen	5.8390 5.8580	5.2640 5.2810	90.15 90.15	90.15
Getr. Schlempe {	6.0970 5.9200	5.6670 5.5060	92.95 93.01	92.98

II. Bestimmung des Stickstoffes.

20 ccm  $SO_3Y=0.123502$  g N. 20 ccm  $SO_3Y=30.50$  ccm Barytwasser K. 20 ccm  $SO_3Y=31.65$  ccm Barytwasser L.

1 Filter A enthält 0.0004095 g N.

1 " B " 0.0002632 " "

Futtermittel .	Lufttrockene	Trocken- substanz	SO <sub>3</sub>	Zurückfiltriertes Barytwasser	Filter	Sticksto	off
Wiesenhen 1803/04	2.0000 ,",	1.7724 ,,	20 ccm Y	28.10 K 28.05 ,, 28.20 ,,	A ,,	0.0092271	0.521
Wiesenheu 1893/94 {	27, 22 22	,, ,, ,,	" " "	28.15 ,, 28.30 ,, 28.25 ,,	)) ))	0.0087817	0.495
Wiegenhen 1901/09	" "	1.8646	" "	27.35 ,, 27.45 ,, 27.45 ,,	" "	0.0120614	0.647
Wiesenheu 1891/92 {	,, ,,	"	" " "	27.55 ,, 27.65 ,, 27.55 ,,	" "	0.0114136	0.613

Versuchs-Stationen XLVI.

Futtermittel	Lufttrockene Substanz	Trocken- substanz		Zurücktitriertes Barytwasser	Filter	Stickstoff	
	g	6		N .	-	g	0/0_
Wiesenheu 1890/91	2.0000	1.7974 "	20 ccm Y	28.15 K 28.05 ,, 28.10 ,, 28.10 ,,	A "	0.0093081 0.	
	,,	"	"	28.15 ,, 28.00 ,,	"	0.0095891 0.	.522
Haferstroh 1883/84	"	1.8428 ",		29.10 ,, 29.10 ,, 29.10 ,,	" "	0.0052591	.285
Haierstron 1885/64	"	"	"; ";	29.05 ,, 29.10 ,, 29.00 ,,	" "	0.0054616	.296
Kleeheu	"	1.8058	"	27.90 ,, 28.00 ,, 28.00 ,, 28.00	)) )) ))	0.0098345	<b>545</b>
	"	" "	" "	27.95 ,, 27.95 ,,	)) ))	0.0098345 0.	<b>54</b> 5
Biertreber	"	1.7666 "	" "	27.95 ,, 27.95 ,, 27.95 ,,	,, ,,	0.0099155 0.	561
Dierweber	,, ,,	" "	" " "	27.90 ,, 28.00 ,, 27.90 ,,	" "	0.0099964	566
Reisfuttermehl	" " "	1.7798 "	27 27 27	28.70 ,, 28,75 ,, 28.75 ,,	" "	0.0067572 0.	<b>38</b> 0
	" "	" " "	" " "	28.80 ,, 28.75 ,, 28.80 ,,	" "	0.0065548	<b>36</b> 8
Roggenkleie	" "	1.6930 "	" " "	29.35 ,, 29.40 ,, 29.40 ,,	" "	0.0041254 0.	244
	"	" "	;; ;;	29.30 ,, 29.35 ,, 29.35 ,,	)) ))	0.0043278 0.	256
Weizenkleie	;; ;;	1.7000 "	" "	29 30 ,, 29.35 ,, 29.35 ,,	" "	0.0043278 0.5	255
	"	" "	" "	29.30 ,, 29.40 ,, 29.40 ,,	" "	0.0041659	245

Futtermittel	Lufttrockene Substanz	Trocken- substanz	SO <sub>3</sub>	Zurücktitriertes Barytwasser	Filter	Stickst	off
	g	g		ZuZ		g	0/0
Baumwollsaatmehl 〈	2.0000 "" ""	)) )) ))	20 ccm Y	28.10 ,, 28.15 ,, 28.20 ,, 28.20 ,,	A ,,	0.0091057	
Erdnusskuchenmehl <	" " "	" 1.7734 "	)) )) ))	28.80 ,, 28.75 ,, 28.75 ,,	" "	0.0065953	0.372
El diussikuononingii	,, ,, ,,	" " 1.7278	" " "	28.80 ,, 28.80 ,, 28.90 ,,	" "	0.0063523	0.359
Ricinusmehl	" " "	1.7278 " "	;; ;> ;;	27.10 ,, 27.10 ,, 27.30 ,,	" " "	0.0133571	
	"	" 1.8596	>> >> >>	27.30 ,, 27.30 ,, 22.00 ,, 22.00	"	0.0125473	
Getr. Schlempe	;; ;; ;;	;; ;; ;;	)) )) ))	22.00 ,, 22.00 ,, 22.00 ,,	" " "	0.0341533	
Mohnkuchen	" " "	,, 	29 22 22	22.00 ,, 27.05 ,, 27.15 ,, 27.10 ,,	" " "	0.0133571	0.668
monnkuchen	" " "		" " "	27.25 ,, 27.15 ,, 27.20 ,,	"	0.0129522	0.648
Kokosmehl	"		)) )) ))	28 95 ,, 28.95 ,, 28.95 ,, 28.95	" "	0.0058665	0.293
	"	- -	" " "	28.95 ,, 29.00 ,, 28.90 ,,	" " B	0.0058665	0.293
Mohnkuchen <	" " "	_ _	,, ,, ,,	28.10 ,, 28.05 ,, 28.40 ,,	"	0.0136669	
	"	_	"	28.35 ,, 28.35 ,,	"	0.0125354	0.627

Futtermittel	Lufttrockene Substanz Trockene Substanz		SO <sub>3</sub>	Zurücktitriertes Barytwasser	Filter	Stickstoff	
	g	g		Zuri		g	0/0
Kokoskuchen {	2.0000	1111111	20 ccm Y	30.20 L 30.15 ,, 30.10 ,, 30.15 ,, 30.25 ,, 30.20 ,,	B "" ""	0.0055898	0.279
Baumwollsaatmehl {	"	1.7974 " "	1.5	28.95 ,, 28.80 ,, 28.80 ,, 28.95 ,, 28.80 ,,	" "	0.0106624	
Erdnusskuchenmehl {	" " " " " " " " " " " " " " " " " " "	1.7734 "	77 71 77 77 77 77	28.80 ", 30.00 ", 30.00 ", 30.20 ", 30.15 ",	"" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" ""	0.0061751	0.348
Weizenkleie	;; ;; ;; ;;	1.7000 ,- ,- ,- ,-	" " " "	30.25 ,, 30.65 ,, 30.50 ,, 30.50 ,, 30.65 ,, 30.65 ,,	,, ,, ,, ,,	0.0040290	
Reisfuttermehl	" " " " " " " " "	1.7798 " " "	" " " "	29.95 ,, 29.95 ,, 29.95 ,, 30.10 ,, 30.00 ,,	"" "" "" "" "" "" "" ""	0.0064482	
Getr. Schlempe	;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;	1.8596 "	" " " "	23.00 ,, 23.00 ,, 22.85 ,, 22.70 ,, 22.80 ,,	" " " " " " " " "	0.0336842	
Rapskuchen	" " " " " " " " " " " " "	1.8030 " " " "	)) )) )) )) ))	28.40 ,, 28.40 ,, 28.45 ,, 28.60 ,, 28.50 ,,	" " " " " " " " " " " " " " " " " " "	0.0123403	

# Über das Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure gegen absorbierende Bestandteile des Bodens.

Von

### Dr. MAX GERLACH-Posen.

Vegetationsversuche, welche vor einigen Jahren mit ca. 100 verschiedenen Erden auf der Hallenser Vegetationsstation ausgeführt wurden, hatten aufs neue gezeigt, dass sich aus dem Gehalte eines Bodens an Phosphorsäure nur sehr selten Schlüsse auf die Notwendigkeit oder Entbehrlichkeit einer Phosphorsäuredüngung ziehen lassen. Bodenarten mit gleichem Phosphorsäuregehalt verhielten sich ganz verschieden. Während auf einigen derselben durch eine Superphosphatdüngung die Erträge um das Vierfache gesteigert werden konnten, wurde auf anderen durch Zuführung jenes Düngemittels keine Ertragssteigerung hervorgebracht, trotzdem sämtliche anderen Nährstoffe im Überschuss vorhanden waren. Durch Herrn Geheimrat Märcker wurde ich damals veranlasst, nach einem Reagens zu suchen, durch welches sich der von den Pflanzen assimilierbare Teil der Bodenphosphorsäure bestimmen liesse. Jene Erden wurden im Laboratorium der Einwirkung schwach lösender Reagentien unterworfen und es ergab sich, dass im allgemeinen verdünnte Lösungen der Citronen- und Oxalsäure, sowie deren saure Salze aus denjenigen Bodenarten weit weniger Phosphorextrahierten, welche auf eine Phosphorsäuredüngung reagierten, als aus solchen, welche auf eine Phosphorsäuredüngung keine Ertragserhöhung zeigten. Die günstigsten Resultate fand ich bei Anwendung einer 1% Citronensäurelösung. und auf der Naturforscherversammlung zu Halle konnte ich

zeigen, dass in  $80\,^{\circ}/_{\circ}$  sämtlicher Fälle dieses Reagens seine Schuldigkeit that. Zu ähnlichen Resultaten ist in neuerer Zeit B. Dyer-Rothamsted gekommen. Derselbe bezeichnet eine  $1\,^{\circ}/_{\circ}$  Citronensäurelösung als ein sehr brauchbares Mittel, um einerseits den Gehalt eines Bodens an disponibler Phosphorsäure zu bestimmen, andererseits den Wert eines phosphorsäurehaltigen Düngemittels festzustellen. Letztere Ansicht ist schon vor Jahren von Stutzer und Tollens ausgesprochen worden. In neuester Zeit wendet man auf P. Wagners Vorschlag eine  $1.4\,^{\circ}/_{\circ}$  ige Lösung freier Citronensäure an, welche zugleich grössere Mengen citronensaures Ammonium enthält, um den Wirkungswert der verschiedenen Thomasmehle festzustellen. Das Wirksame dieser Lösung ist die freie Citronensäure, während das Salz nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Wie aber schon erwähnt, ist es mir damals nicht gelungen, eine vollständige Übereinstimmung zwischen Citratlöslichkeit und Wirksamkeit zu konstatieren. Es kam öfters vor, dass Bodenarten (besonders leichte Sandböden) relativ geringe Mengen in Citronensäure löslicher Phosphorsäure enthielten und trotzdem durch eine Superphosphatdüngung zu keiner Ertragssteigerung veranlasst werden konnten. 1) Der entgegengesetzte Fall, dass trotz nicht unbedeutender Mengen leicht löslicher Phosphorsäure durch eine Superphosphatdüngung im ersten Jahre eine Erhöhung des Ertrages bewirkt wurde, ist nur ein einziges Mal beobachtet worden. Ich habe seit jener Zeit eine weitere Reihe von Versuchen ausgeführt, um jene abweichenden Fälle zu erklären, ohne jedoch zu einem vollkommen befriedigenden Resultate gekommen zu sein.

Hierbei sind eine grössere Anzahl von Versuchen unternommen worden, um das Verhalten der wasserlölichen Phosphorsäure gegen die absorbierenden Bestandteile des Bodens zu untersuchen.

Über die Einwirkung einiger Bodenbestandteile auf wasserlösliche Phosphorsäure.

Vor einigen Jahren hat A. Thomson<sup>2</sup>) eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um einerseits die Absorptionsfähigkeit verschiedener Bodenbestandteile für Superphosphatphosphorsäure,

<sup>1)</sup> Sämtliche andere Nährstoffe waren im Überfluss vorhanden.

<sup>2)</sup> A. Thomson: Verhalten des Sandbodens gegen Superphosphate.

andererseits das Lösungsvermögen verdünnter Salzlösungen auf die absorbierte Phosphorsäure zu untersuchen. Derselbe mischte 6 g Superphosphat (= 1.2633 g  $P_2O_3$ ) mit 120 g Sand, füllte diese Mischung in eine Glasröhre über eine Schicht von ca. 300 g Sand und 2—20 g des absorbierenden Stoffes und extrahierte die durchfeuchteten Schichten in Intervallen von 3—200 Stunden mit je 50 ccm Wasser oder verdünnten Salzlösungen.  $^1$ )

Als Resultat der Absorptionsversuche ergab sich:

- 1. Reiner Sand, sowie Orthoklas ist bei der Posphorsäureabsorption indifferent.
- 2. Calciumkarbonat bindet schnell die wasserlösliche Phosphorsäure und setzt ihrer weiteren Verbreitung ein Hindernis entgegen, freilich wohl in Mengen, die das Mehrfache des zur Bindung der mobilen Phosphorsäure erforderlichen Kalkquantums enthalten.
- 3. Die Sesquioxydhydrate von Eisen und Aluminium sind höchst wirksame Faktoren bei den Absorptionserscheinungen der Phosphorsäure. 2)

Ich habe diese Versuche in folgender Weise wiederholt. 300 g reiner Sand wurden mit 3 g des absorbierenden Stoffes gemischt und in eine ca. 3 cm weite und 32 cm lange, unten spitz auslaufende Glasröhre gefüllt, welche am unteren Ende mit einem Glaswollstopfen verschlossen war. Auf jede dieser Absorptionsschichten tropften 50 ccm einer Lösung von freier Phosphorsäure, Superphosphat oder Natriumphosphat (Na<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub>), welche ca. 0.15 g Phosphorsäure (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) enthielten. Innerhalb 15 Minuten hatten Lösung und 25 ccm Spülwasser die Schicht vollständig durchfeuchtet, welche hierauf entweder sofort resp. nach einer oder vierzehn Stunden mit 600 ccm destillierten, kohlensäurefreien Wassers extrahiert wurden. Die Extraktion dauerte ca. 3 Stunden. In der durchgelaufenen

Flüssigkeit wurde die Phosphorsäure bestimmt und hieraus die in der Absorptionsschicht verbleibende, resp. absorbierte Phosphorsäure berechnet. Es wurden folgende Resultate gewonnen. 1)

Von der Gesamtphosphorsäure wurden in der Absorptionsschicht zurückgehalten:

	°/₀ P₂O₅													
Zusammen- setzung der Absorptions-		ge Exti aus der sung v		1 Str	aktion inde au sung v	s der	Extraktion nach 14 Stunden aus der Lösung von							
schicht 300 g Sand und	Fr. Phosphor- säure	Natrium- phosphat	Superphos- phat	Fr. Phosphor- säure	Natrium- phosphat	Superphos- phat	Fr. Phosphor- säure	Natrium- phosphat	Superphos- phat					
O	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
bonat (officin.)  3 g Eisenoxyd-	69.60	1.39	58.18	79.71	2.45	65.72	82.90	6.33	79.69					
hydrat 3 g Thonerde-	100.00	27.70	98.28	100.00	32. <b>2</b> 6	99.49	100.00	36.99	100.00					
hydrat	100.00	40.20	100.00	100.00	43.75	100.00	100.00	57.60	100.00					
3gMagnesiumkar- bonat (officin.)	33.36	20.10	69.66	66.87	37.84	77.66	98.44	93.83	97.19					
3 g Thon mit Salz- säure ausgek.	0	0	0	0	0	1.20	0	0	1.05					
3 g Torf mit Salz- säure ausgek.	0	0	0	0	0	0	0	0	0					

Aus dieser Tabelle ergiebt sich:

- 1. Mit Salzsäure ausgekochter Thon, Torf und Sand absorbieren aus obigen phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten keine Phosphorsäure.
- 2. Calcium- und Magnesiumkarbonat, die Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums dagegen sind starke Absorptionsmittel für Phosphorsäure.
- 3. Die Menge der absorbierten Phosphorsäure steigt innerhalb 14 Stunden mit der Zeit.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Der Sand war mit Salzsäure ausgekocht, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet worden. Die Sesquioxydhydrate wurden durch Fällen von Eisenchlorid und Aluminiumsulfat mit Ammoniak, sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages und Trocknen desselben an der Luft gewonnen.

- 4. Am vollständigsten und energischsten haben Eisenoxydund Thonerdehydrat absorbiert.
- 5. Am stärksten und schnellsten ist die freie Phosphorsäure absorbiert worden, fast ebenso vollständig und schnell diejenige des Superphosphates, während diejenige des Natriumsalzes in weit geringeren Mengen aus der Lösung abgeschieden wurde.

Vergleicht man obige Resultate mit denjenigen, welche Thomson erhalten hatte, so ergiebt sich folgendes:

Thomson konnte durch 2 g der Sesquioxydhydrate 21.63 % der Gesamtphosphorsäure absorbieren, das sind pro 1 g des Absorptionsmittels 0.137 g  $P_2O_5$ , während obige Versuche zeigen, dass durch 3 g Ferri- oder Thonerdehydrat zwar 100% der Gesamtphosphorsäure, jedoch nur 0.050 g  $P_2O_5$  pro 1 g jener Basen ausgeschieden wurden. Sicherlich würden auch hier weit grössere absolute Mengen absorbiert worden sein, wenn mehr Phosphorsäure in Lösung geweseu wäre. Bei einem späteren Versuche wurden durch 3 g Ferrihydrat 0.6546 g  $P_2O_5$  absorbiert, das sind 0.2182 g  $P_2O_5$  pro 1 g Eisenoxydhydrat.

Thomson wählte das Verhältnis zwischen Phosphorsäure und Absorptionsmittel wie 1: 1.6, bei obigen Versuchen war es 1: 20.

Nimmt man an, dass ein Boden eine Düngung von 18 kg wasserlöslicher Phosphorsäure pro Morgen erhält, so kommen auf den Quadratmeter ca. 7.2 g Phosphorsäure. Enthält dieser Boden 0.1% der Sesquioxyde und dringen die letzten Reste obiger 7.2 g Phosphorsäure bis zur Tiefe von 20 cm vor, so passieren sie eine Absorptionsschicht mit ca. 300 g der Sesquioxyde. Das Verhältnis zwischen Phosphorsäuremenge und derjenigen der absorbierten Oxyde ist also 1:40, d. h. doppelt so weit, wie dasjenige bei obigen Versuchen.

Ich komme hierauf noch später zurück.

Bei Anwendung von 4 g Calciumkarbonat findet Thomson, dass von 1.263 g Phosphorsäure  $87.85\,^{\circ}/_{\circ}$  der Gesamtphosphorsäure, d. h. 0.277 g pro 1 g des absorbierenden Stoffes, in der Absorptionsschicht verbleiben. Obige Versuche ergeben dagegen im günstigsten Falle  $82.90\,^{\circ}/_{\circ}$  absorbierter Phosphorsäure, das sind nur 0.047 g pro 1 g Calciumkarbonat. Trotzdem ist in letzterem Falle Phosphorsäure in der Extraktionsflüssigkeit vorhanden.

Diese Differenz findet ihre Erklärung in der leichten Löslichkeit der absorbierten Phosphorsäure und wird durch das Folgende verständlich werden. löste.

Löslichkeit der absorbierten Phosphorsäure.

Es ist bekannt, dass Di- und Tricalciumphosphat in geringen Mengen schon im destillierten Wasser, in weit höheren im kohlensäurehaltigen Wasser löslich sind.

Entsprechende Versuche ergaben, dass 1 l ausgekochtes, kohlensäurefreies Wasser aus 1 g

Dicalciumphosphat Tricalciumphosphat  $0.014~g=3.39~\% P_2O_5$   $0.005~g=1.09~\% P_2O_5$  löste, während 1 l Wasser, welches in der Kälte mit Kohlensäure gesättigt war. aus 1 g

Dicalciumphosphat Tricalciumphosphat  $0.2273 \text{ g} = 55.4^{\circ}/_{0} \text{ P}_{2}\text{O}_{5}$   $0.1123 \text{ g} = 24.51^{\circ}/_{0} \text{ P}_{2}\text{O}_{5}$ 

Es war daher von vornherein anzunehmen, dass die bei den Absorptionsversuchen durch Calciumkarbonat aus wässrigen Lösungen absorbierte Phosphorsäure eine verhältnismässig hohe Löslichkeit besitzen würde.

Die Versuche bestätigten dies.

250~g Sand wurden mit 3 g Calciumkarbonat gemischt, in eine der oben erwähnten Röhren gefüllt und mit 75 ccm einer Superphosphatlösung durchtränkt, welche 0.0684 g Phosphorsäure  $(P_2\,O_5)$  enthielt. 2 l ausgekochtes, kohlensäurefreies, destilliertes Wasser extrahierten 10 Tage später beim Durchfliessen aus dieser Mischung:

$$\underbrace{0.0355 \text{ g} = \underbrace{51.90 \, 0/_0}_{\text{1. l}} \, \underbrace{P_2 \, O_5}_{\text{60.09 0/0}} \, \underbrace{0.0056 \text{ g}}_{\text{2. l}} = \underbrace{8.19 \, 0/_0}_{\text{2. l}} \, \underbrace{P_2 \, O_5}_{\text{5.}}}_{\text{60.09 0/0}}$$

Bei Anwendung von kohlensäurehaltigem Wasser (in der Kälte gesättigt) wurden unter denselben Verhältnissen gelöst: durch 1. l durch 2. l

Um jedoch zu entscheiden, ob es gelingen würde, die gesamte Menge der absorbierten Phosphorsäure durch Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser wieder in Lösung zu bringen, ist folgender Versuch ausgeführt worden. 300 g Sand wurden gleichfalls mit 3 g kohlensaurem Kalk gemischt, in eine der Absorptionsöhren gefüllt und mit 50 ccm einer Superphosphatlösung durchtränkt, welche 0.1505 g Phosphorsäure  $(P_2O_5)$  enthielt. Diese Röhre blieb 12 Tage liegen und wurde hierauf mit kohlensäurehaltigem Wasser extrahiert. Es extrahierte:

Dieser Versuch zeigt, dass die von überschüssigem Calciumkarbonat absorbierte Phosphorsäure nach 12 Tagen noch vollständig löslich in kohlensäurehaltigem Wasser ist. Aus einer gleichartig beschickten Absorptionsschicht, welche 173 Tage gelegen hatte, wurden durch kohlensäurehaltiges Wasser extrahiert:

Da die Röhre zerbrach, konnte der Versuch leider nicht zu Ende geführt werden. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den früheren macht es jedoch wahrscheinlich, dass die leichte Löslichkeit der durch Calciumkarbonat absorbierten Phosphorsäure längere Zeit hindurch erhalten bleibt.

Wurde Magnesiumkarbonat als Absorptionsmittel benutzt, so ergab ein entsprechender Versuch, dass von 0.1466 g  $P_2O_5$ , welche in der Absorptionsschicht enthalten waren, extrahiert wurden:

```
durch Liter 1 . . . 0.0450 g P_2O_6

, , , 2 . . 0.0384 , , ,,

, , , 3 . . 0.0204 , , ,,

, , , 4 . . 0.0222 , ,,

, , , 5 . . 0.0100 , ,,

, , , 6 . . 0.0049 , ,,

, , , 7 . . 0.0025 , ,,

0.1434 g P_2O_6 = 97.82 \, ^0/_0.
```

Also auch in diesem Falle ist die absorbierte Phosphorsäure nach 12 Tagen noch vollkommen in kohlensäurehaltigem Wasser löslich.

Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn an Stelle obiger Karbonate die Sesquioxydhydrate als Absorptionsmittel treten. Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass weder reines destilliertes Wasser noch ein solches, welches in der Kälte mit Kohlensäure gesättigt war, die von Eisenoxyd- oder

Thonerdehydrat absorbierte Phosphorsäure wieder in Lösung bringen konnte. Ich habe 3 l derartiger Lösungsmittel durch die Absorptionsschichten fliessen lassen und niemals in den Filtraten wägbare Mengen Phosphorsäure gefunden.

Um zu erkennen, wie sich Eisen- und Aluminiumphosphate gegen verdünnte Lösungen organischer Säuren verhalten, sind weitere Versuche ausgeführt worden. Es wurden zunächst folgende Niederschläge dargestellt:

- Durch Vermischen einer essigsauren Lösung von Natriumphosphat (NaH<sub>2</sub> PO<sub>4</sub>) mit Alaunlösung — Aluminiumphosphat.
- 2. Durch Vermischen einer ammonniakalischer Lösung von Natriumphosphat mit überschüssiger Alaunlösung ein Gemisch von Aluminiumphosphat und Thonerdehydrat.
- Durch Fällen einer essigsauren Lösung von Natriumphosphat mit Eisenchlorid — Ferriphosphat.
- 4. Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Natriumphosphat mit überschüssigem Eisenchlorid — ein Gemisch von Eisenphosphat und Eisenoxydhydrat.

Diese Niederschläge wurden ausgewaschen und sodann an der Luft getrocknet.

Es enthielt

Niederschlag	Ι			54.22 %	P205
. ;;	II			36.40 "	"
"	Ш			46.60 "	,,
"	ΙV			<b>33.50</b> ,,	,,

Von diesen Niederschlägen wurden je 0.6 g mit je 300 ccm einer 1% Lösung von Essigsäure, Citronensäure, oder Oxalsäure übergossen und 24 Stunden in der Kälte digeriert.

Es waren gelöst worden:

Aus		h 1º/0 säure	Durch Citrone	1 º/o ensäure	Durch 1 º/ <sub>0</sub> Oxalsäure		
11 45	g	º/o	g	%	g	0/0	
Niederschlag I. Aluminiumphosphat Niederschlag II.	0.0386	11.87	0.3244	99.72	0.3156	97.02	
Aluminiumphosphat und Thon- erdehydrat	0.0115	5.27	0.2150	98.44	0.2162	98.99	

Aus		1 º/o säure	Durch Citrone	1 º/o ensäure	Durch 1% Oxalsäure		
Aus	g	º/ <sub>o</sub>	g	º/o	g	º/o	
Niederschlag III. Ferriphosphat	0.0079	2.83	0.2143	76.64	0.2625	93.88	
Ferriphosphat und Eisenoxydhydrat	0.0000	0.00	0.0217	10.79	0.1981	98.56	

## Diese Tabelle zeigt:

- 1. Die Löslichkeit eines an der Luft getrockneten Aluminiumphosphates in 1% Essigsäure ist gar nicht unbedeutend.
  Weit geringere Mengen werden bei Gegenwert von gefälltem Thonerdehydrat gelöst. Die Löslichkeit eines an
  der Luft getrockneten Ferriphosphates in 1% iger Essigsäure ist gering, bei Gegenwart von Eisenoxydhydrat löst
  dieselbe keine Phosphorsäure.
- 2. Die Löslichkeit eines an der Luft getrockneten Aluminiumphosphates in 1% Citronensäure ist selbst bei Anwesenheit von Thonerdehydrat sehr hoch. Dagegen löst obige
  Säure aus dem Ferriphosphate bedeutend geringere Mengen,
  bei Gegenwert von Eisenoxydhydrat noch weit weniger.
- 3. Eine 1% Lösung von Oxalsäure löst Aluminium- und Ferriphosphate, welche an der Luft getrocknet sind, selbst bei Gegenwart überschüssiger Sesquioxydhydrate vollständig.

Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn der Inhalt derjenigen Absorptionsröhren, in welchen eine Lösung von freier Phosphorsäure auf Eisenoxyd- oder Thonerdehydrat eingewirkt hatte, mit verdünnten Lösungen obiger Säuren digeriert wurde.  $^1$ ) So fand ich in einem solchen 5 Tage altem Gemisch die durch Eisenoxydhydrat absorbierte Phosphorsäure in  $1\,^0/_0$  Oxalsäure noch vollständig, in  $1\,^0/_0$  Citronensäure zu  $33.08\,^0/_0$  löslich, während bei Anwendung von Thonerdehydrat sich das gebildete Aluminiumphosphat selbst in  $1\,^0/_0$  Citronensäure noch vollständig löste.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bei Anwendung einer Superphosphatlösung gestalten sich die Verhältnisse etwas anders, wie später gezeigt wird.

Fassen wir die Resultate obiger Untersuchungen über den Löslichkeitsgrad der absorbierten Phosphorsäure zusammen, so ergiebt sich:

- 1. Die durch Calcium- und Magnesiumkarbonat absorbierte Phosphorsäure bleibt verhältnismässig leicht löslich. Sie löst sich selbst nach längerer Zeit noch teilweise in Wasser, vollständig im kohlensäurehaltigen Wasser.
- 2. Die durch Eisenoxyd- und Thonerdehydrat absorbierte Phosphorsäure ist dagegen sofort unlöslich in Wasser und kohlensäurehaltigem Wasser geworden, teilweise bis vollständig dagegen selbst nach längerer Zeit noch löslich in verdünnten Lösungen organischer Säuren.
- 3. Am schwersten löslich sind die Ferriphosphate.

In welche Verbindungen geht die durch die Absorptionsmittel zurückgehaltene Phosphorsäure über?

Um zu erkennen, welche Kalkphosphate durch Einwirkung von Calciumkarbonat auf eine Lösung von Monocalciumphosphat entstehen, sind folgende Versuche ausgeführt worden.

200 ccm Monocalciumphosphatlösung, welche

 $\begin{array}{cccc} 0.2764 & g & P_2 O_5 \\ 0.1076 & , & CaO \end{array}$ 

enthielten, wurden 12 Tage mit 0.4 g kohlensaurem Kalk digeriert. 1)

Nach Ablauf dieser Zeit wurde der unlösliche Teil durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Im Filtrate waren noch 0.0184 g Phosphorsäure enthalten, so dass 0.2580 g = 93.34  $^{\circ}/_{\circ}$  ausgeschieden waren.

Beim Betrachten des Unlöslichen unter dem Mikroskope zeigten sich:

- sehr viele schön ausgebildete, glasglänzende, säulenförmige Krystalle,
- 2. ein durchscheinendes weisses Krystallpulver.

Sowohl die säulenförmigen Krystalle, wie das Krystallpulver färbten sich mit Silberlösung intensiv citronengelb und gaben auf Zusatz von Schwefelsäure die charakteristischen Gipsnadeln.

<sup>1)</sup> Zur Überführung der Phosphorsäure in Tricalciumphosphat würden 0.389 g kohlensaurer Kalk erforderlich gewesen sein.

Nach dem Glühen hatten die säulenförmigen Krystalle ein trübes Aussehen erhalten. Auf Zusatz von Silbernitrat färbten sie sich nicht mehr, während das Krystallpulver auch jetzt noch eine intensiv citronengelbe Farbe annahm. Die ursprünglichen säulenförmigen Krystalle bestanden demnach aus Dicalciumphosphat, während das Krystallpulver Tricalciumphosphat war.

Um zu erforschen, wie sich diese Umsetzungen bei einem grossen Überschuss von Calciumkarbonat gestalten würden, wurden 100 ccm Monocalciumphosphat, welche

 $0.138\bar{2}$  g  $\bar{P}_2O_5$ 0.0538 , CaO

enthielten, 10 Tage hindurch mit 3 g gefälltem, kohlensaurem Kalk digeriert.

In dem abgesaugten und getrockneten unlöslichen Rückstande konnten unter dem Mikroskope jene oben erwähnten charakteristischen säulenförmigen Krystalle nicht entdeckt werden. Ein grosser Teil des Niederschlages färbte sich vor und nach dem Glühen mit Silbernitrat intensiv citronengelb. 1)

In der Lösung waren noch 0.0092 g  $P_2O_5$  enthalten, so dass also  $93.34\,^{\rm o}/_{\rm o}$  der Phosphorsäure in Tricalciumphosphat übergeführt wurden. Es ergiebt sich demnach:

Kommt eine Lösung von Monocalciumphosphat mit Calciumkarbonat in Berührung, so wird Di- und Tricalciumphosphat gebildet und zwar um so mehr des letzteren Salzes, je mehr Calciumkarbonat im Überschuss ist.

In neuester Zeit hat Stoklasa<sup>2</sup>) noch eingehendere Versuche über die Einwirkung von Calciumkarbonat auf Monocalciumphosphat ausgeführt. Seine Versuche zeigen gleichfalls, dass obiges Phosphat durch jenes Absorptionsmittel in das sekundäre und tertiäre Salz übergeführt werden kann.

Etwas anders gestalten sich die Umsetzungen, wenn die beiden Sesquioxydhydrate als Absorptionsmittel in Wirkung treten. 3 g Eisenoxydhydrat wurden mit 300 ccm einer Lösung von Monocalciumphosphat übergossen, welche

> 0.4671 g CaO 1.2042 , P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

enthielt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Reaktion wird durch die Gegenwart des Calciumkarbonates beeinträchtigt.

<sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XLIV, S. 437.

Nach 14 Tagen wurde die Flüssigkeit vom Niederschlage durch Absaugen getrennt und letzterer an der Luft getrocknet. Im Filtrat waren enthalten:

0.2178 g CaO 0.5496 ,  $P_2O_5$ . Verhältnis 1:2.52.

Daher sind ausgeschieden worden:

0.2493 g CaO 0.6546 ,  $P_2O_5$ . Verhältnis 1:2.63.

Bei einem zweiten Versuche wurden 3 g Eisenoxydhydrat mit 100 ccm einer Monocalciumphosphatlösung 15 Tage hindurch digeriert, welche

0.0556 g CaO 0.1429 " P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

enthielt.

Im Filtrate wurde nach Ablauf dieser Zeit gefunden:

keine  $P_2O_5$ 0.0056 g CaO.

Daher sind ausgeschieden worden:

0.0500 g CaO 0.1429 ,,  $P_2O_5$ . Verhältnis 1:2.86.

Beide Versuche zeigten, dass nicht allein die Phosphorsäure, sondern auch der Kalk durch Einwirkung von Eisenoxydhydrat aus wässrigen Lösungen von Monocalciumphosphat niedergeschlagen wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn an Stelle von Eisenoxydhydrat Thonerdehydrat zur Anwendung gelangte. 3 g Thonerdehydrat wurden mit 100 ccm Monocalciumphosphatlösung und 100 ccm Wasser übergossen und 15 Tage digeriert.

In den 100 ccm Monocalciumphosphatlösung waren

0.0556 g CaO 0.1429 " P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

enthalten.

Im Filtrat fanden sich nach Ablauf dieser Zeit keine Phosphorsäure

0.0047 g CaO.

Daher sind ausgeschieden worden:

Wirken die beiden Sesquioxydhydrate auf in Wasser gelöstes Monocalciumphosphat ein, so wird nicht allein Phosphorsäure, sondern auch Kalk aus der wässrigen Lösung abgeschieden.

Das Mengenverhältnis, in welchem Phosphorsäure und Kalk durch die Sesquioxydhydrate gefällt werden, nähert sich demjenigen, in welchem obige Stoffe im Monocalciumphosphat verbunden sind. Es schwankte bei obigen Versuchen von 1:2.63—2.86, während sich für reines Monocalciumphosphat 1:2.54 berechnet. In den angewandten Lösungen von Monocalciumphosphat wurde stets ein Verhältnis von 1:2.57 gefunden.

Berücksichtigt man obige Thatsachen, so ergiebt sich, dass die absorbierte Phosphorsäure, teils an Kalk, teils an die Sesquioxydhydrate gebunden, in dem Niederschlage enthalten sein muss.

Um hierüber Näheres zu erfahren, ist folgendermassen verfahren worden. Ein durch Einwirkung von Eisenoxydhydrat auf eine Lösung von Monocalciumphosphat erhaltenes Gemisch, welches ausser dem Sesquioxydhydrate die absorbierten Mengen Phosphorsäure und Kalk enthielt, wurde an der Luft getrocknet und unter dem Mikroskope beobachtet. Hierbei fanden sich inmitten der Eisenoxydhydratmassen zahlreiche farblose, glänzende, säulenförmige Krystalle, welchen kleine rotbraune Partikel aufgelagert waren.

Durch eine Mischung von Alkohol und Bromoform gelang es, den grösseren Teil obiger Krystalle abzuschlemmen. Sie zeigten unter dem Mikroskope folgende Reaktionen:

- 1. Durch Essigsäure wurden die Krystalle gelöst, während die aufgelagerten braunen Partikel ungelöst blieben.
- 2. Durch Zusatz eines Tropfens mässig verdünnter Schwefelsäure entstanden aus ihnen die charakteristischen Gipskrystalle, während sich gleichzeitig die braunen Teilchen lösten.
- 3. Durch einen Tropfen Silberlösung färbten sie sich sofort citronengelb. Allmählich wurden die Umrisse weniger scharf und bald bestand der ganze Krystall aus einer Masse kleiner gelber Krystalle, welche im grossen noch die Form des ursprünglichen Krystalles zeigte und die braunen Partikel aufgelagert enthielt.
- 4. Nach dem Glühen zeigten die Krystalle noch die alte Form, doch waren die scharfen Kanten und Ecken verschwunden. Diese Krystalle ergaben mit Silberlösung keine citronengelbe Färbung.

Die Krystalle bestanden demnach aus Dicalciumphosphat. Tricalciumphosphat habe ich nicht beobachten können. Die Vorgänge, welche sich bei der Absorption der Phosphorsäure aus einer Lösung von Monocalciumphosphat durch Eisenoxydhydrat abgespielt haben, können demnach nur in folgender Weise verlaufen sein.

Das Eisenoxydhydrat entzieht dem Monocalciumphosphat einen Teil seiner Phosphorsäure und bildet damit ein unlösliches Eisenphosphat, gleichzeitig schlägt sich der Kalk mit der restierenden Phosphorsäuremenge als krystallisiertes Dicalciumphosphat nieder. Angenommen, es würde hierbei das Ferriphosphat von der Zusammensetzung FePO<sub>4</sub> gebildet, so liesse sich der Vorgang folgendermassen durch eine Formel veranschaulichen:

 $2 \operatorname{CaH_4P_2O_8} + \operatorname{Fe_2}(OH)_6 = 2 \operatorname{FePO_4} + 2 \operatorname{CaHPO_4} + 6 \operatorname{H_2O}.$ 

Es ist jedoch auch möglich, dass neben dem Dicalciumphosphat basische Eisenphosphate entstehen. So könnte z. B. das von Rammelsberg gewonnene Salz von der Zusammensetzung Fe\_6 P\_4 O\_{19} gebildet werden. In diesem Falle würde sich der Prozess durch folgende Formel veranschaulichen lassen:

 $4 \; \mathrm{Ca} \, \mathrm{H_4P_3O_8} + 3 \; \mathrm{Fe_2} \, (\mathrm{OH})_6 = \mathrm{Fe_6P_4O_{19}} + 4 \; \mathrm{Ca} \, \mathrm{HPO_4} + 15 \; \mathrm{H_2O}.$ 

Ich bin nicht imstande, hierüber zur Zeit Positives mitzuteilen. Obige Versuche zeigen nur, dass bei Einwirkung von Eisenoxydhydrat auf eine Monocalciumphosphatlösung Dicalciumphosphat und irgend ein Eisenphosphat gebildet wird.

Entsprechende Versuche mit Thonerdehydrat an Stelle des obigen Absorptionsmittels lehrten, dass auch hier analoge Prozesse verlaufen.

Frühere Versuche haben gezeigt, dass Dicalciumphosphat schon von destilliertem Wasser, weit stärker jedoch noch von kohlensäurehaltigem Wasser gelöst wird.

Es erschien daher interessant, zu untersuchen, welche Umsetzungen stattfinden würden, wenn kohlensäurehaltiges Wasser auf vorstehende Mischungen einwirken würde. Die bei den Versuchen erhaltenen lufttrockenen Gemische von Eisenoxydhydrat, Eisenphosphat und Dicalciumphosphat wurden möglichst vollständig vom Filter getrennt, samt dem zerschnittenen Filter mit 60 g Sand gemischt und in eine 35 ccm lange und 1.5 ccm weite Glasröhre gefüllt (ähnlich wie bei den Absorptionsversuchen). Unter der Sandschicht befand sich eine Schicht von 0.6 g reinem Eisenoxydhydrat und 20 g Sand.

Die erstere dieser Röhren enthielt 0.2493 g Kalk, die zweite 0.0500 g Kalk. Hieraus löste kohlensäurehaltiges Wasser beim Durchfliessen:

	Röhre I	${f II}$
1. Liter	0.2283	0.0514 g CaO
2. ,,	0.0250	0.0012 " "
3. ,,		<b>-</b> " "
in Summa	0.2483	0.0526 g CaO.

Es ist demnach schon durch 21 kohlensäurehaltiges Wasser sämtlicher Kalk gelöst worden. Dagegen enthielt die durchgelaufene Flüssigkeit keine wägbaren Mengen Phosphorsäure.

Aus einem Gemische von Thonerdehydrat, Aluminiumphosphat und Dicalciumphosphat, welches 0.0504 g Kalk enthielt, wurden gelöst:

Fassen wir alle Resultate dieser Versuche zusammen, so ergiebt sich:

Lässt man auf Gemische der Sesquioxyde, deren Phosphate und Dicalciumphosphat, welche durch Einwirkung von Monocalciumphosphatlösung auf obige Absorptionsstoffe gewonnen wurden, kohlensäurehaltiges Wasser wirken, so gelingt es, sämtlichen Kalk des Dicalciumphosphates in Lösung zu bringen, während die Phosphorsäure, an die Sesquioxyde gebunden, unlöslich zurückbleibt. Unter der Annahme, dass hierbei gleichfalls neutrales Ferriphosphat, resp. Aluminiumphosphat gebildet wird, ergiebt sich folgender Prozess:

1. 
$$2 \operatorname{CaHPO_4} + \operatorname{Fe_2}(OH)_6 + \operatorname{x} \operatorname{CO_2} = 2 \operatorname{Ca} \operatorname{H_2}(\operatorname{CO_3})_2 + 2 \operatorname{Fe} \operatorname{PO_4} + (\operatorname{x} - 4) \operatorname{CO_3} + 2 \operatorname{H_2}O.$$
2.  $2 \operatorname{CaHPO_4} + \operatorname{Al_2}(OH)_6 + \operatorname{x} \operatorname{CO_2} = 2 \operatorname{Ca} \operatorname{H_2}(\operatorname{CO_3})_2 + 2 \operatorname{Al} \operatorname{PO_4} + (\operatorname{x} - 4) \operatorname{CO_2} + 2 \operatorname{H_2}O.$ 

Auch in diesem Falle können basische Phosphate der Sesquioxyde gebildet werden.

Über das Verhalten der Superphosphatphosphorsäure im Boden.

Stoklasa giebt an, dass in einer Superphosphatlösung freie Phosphorsäure und Monocalciumphosphat enthalten sind. Gelangen diese beiden Verbindungen durch eine Superphosphatdüngung in den Boden, so sind sie den Angriffen der absorbieren-

den Bodenbestandteile, wie Calcium- und Magnesiumkarbonat, sowie den Sesquioxyden preisgegeben und es ist anzunehmen, dass sich zunächst schwerer lösliche Phosphate des Calciums. Magnesiums. Eisens und Aluminiums bilden werden, je nachdem die freie Phosphorsäure oder das Monocalciumphosphat mit den Karbonaten resp. Oxyden des einen oder anderen dieser Elemente in Berührung kommt. Die gebildeten Kalk- und Magnesiasalze der Phosphorsäure sind jedoch, wie die Versuche gezeigt haben. verhältnismässig leicht löslich. Schon reines Wasser bringt geringe Mengen derselben in Lösung, stärker lösend wirken, wie Thomson zeigt, verdünnte Salzlösungen und noch intensiver ein kohlensäure- oder humussäurenhaltiges Wasser. Versuche haben gezeigt, dass durch kohlensäurehaltiges Wasser die gebildeten Calcium- und Magnesiumphosphate vollständig in Lösung gebracht werden konnten, dagegen ist letzteres Lösungsmittel auf die gebildeten Eisen- und Aluminiumphosphate wirkungslos geblieben und selbst eine 1%. Essigsäurelösung löste das entstandene Eisenphosphat gar nicht, das Aluminiumphosphat nur spurenweise. Stärker lösende Reagentien wie letzteres Lösungsmittel dürften jedoch kaum in unseren gewöhnlichen Bodenarten zu finden sein. Es kann daher wohl angenommen werden, dass die gebildeten Phosphate der Sesquioxyde in der Bodenflüssigkeit entweder gar nicht oder doch nur in unwesentlichen Spuren gelöst werden. Von den anfangs gebildeten Phosphaten werden daher nur diejenigen des Kalkes und der Magnesia allmählich durch die kohlensäurehaltige Bodenflüssigkeit in Lösung gebracht und so aufs neue den absorbierenden Bodenbestandteilen preisgegeben. Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat werden weitere Mengen der Phosphorsäure binden und bei einer fortwährenden Wiederholung des Lösungs- und Absorptionsprozesses wird endlich die Gesamtmenge der durch eine Düngung zugeführten wasserlöslichen Phosphorsäure als schwer lösliches Eisen- und Aluminiumphosphat niedergeschlagen werden. Zu ähnlichen Schlüssen kommt Georgieris. 1) Als Beweis für die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung mag folgendes angeführt werden.

Durch frühere Versuche ist gezeigt worden, dass die gebildeten Phosphate des Calciums und Magnesiums selbst nach

<sup>1)</sup> Referat in der Chem.-Ztg. 1891 S. 1626.

einem halben Jahre noch einen sehr hohen Grad von Löslichkeit besitzen und daher von der kohlensäurehaltigen Bodenflüssigkeit wieder in Lösung gebracht werden können. Nun hat schon Liebig gezeigt, dass gewisse Bodenbestandteile aus den in kohlensäurehaltigem Wasser gelösten Di- und Tricalciumphosphaten die Phosphorsäure absorbieren.

Dass dieselbe hierbei in schwerer lösliche Verbindungen übergeführt wird, glaube ich durch folgende Versuche darthun

zu können.

Je 100 g Erde wurden mit 1 l 1  $^{0}$ <sub>0</sub> Essigsäure geschüttelt und hierauf filtriert.

Es waren gelöst worden:

1.	bei s	ofortiger Filtr	ation .				0.01450	g	$P_{\boldsymbol{2}}O_{\boldsymbol{5}}$
2.	nach	3 stündiger 1							
		24 "	,,	•	•		0.00794	"	"
4.	,,	14 tägiger Di	gestion			•	0.00243	,,	"

Je länger die Digestion dauerte, desto geringere Mengen Phosphorsäure sind in Lösung gebracht worden. Dieser Vorgang findet eine Erklärung in folgendem. Leicht lösliche Phosphorsäureverbindungen des Bodens und als solche müssen nach obigen Versuchen die gebildeten Calcium- und Magnesiumphosphate gelten, sind durch die Essigsäure gelöst worden. Aber auf die gelöste Phosphorsäure wirkten sodann die stärker absorbierenden Bestandteile des Bodens, die Sesquioxydhydrate, und bildeten in 1% Essigsäure unlösliche Phosphate.

Auf diese Vorgänge hat schon vor Jahren P. Wagner 1) hingewiesen, als er zeigen wollte, dass Essigsäure kein Reagens ist, um festzustellen, in welcher Form die Phosphorsäure im Boden enthalten ist. Ein anderer Versuch ergab folgendes: Zwei Bodenarten wurden mit etwas Superphosphat gemischt und schwach durchfeuchtet. Aus dieser Mischung löste 1% Citronensäure:

					Boden I	Boden	П		
sofor	t				0.0700	0.0840 g	$P_{2}O_{5}$		
nach	14	Tagen			0.0599	0.0825 ,,	,,		
"	46	"			0.0570				
,,	137	,,			0.0374	0.0723 ,,	,,		

Diese Zahlen zeigen, dass die Superphosphatphosphorsäure allmählich in schwerer lösliche Verbindungen übergeführt wird. Es können dies nur Eisen- und Aluminiumphosphate sein.

<sup>1)</sup> Journ. f. Landw. 1871, S. 100.

Ob jedoch in den Kulturböden genügende Mengen der Sesquioxyde, sei es im freien Zustande oder in reaktionsfähigen Verbindungen, vorhanden sind, um die durch eine Superphosphatdüngung zugeführte Phosphorsäure allmählich zu binden, geht aus obigen Versuchen nicht hervor.

Eine frühere Rechnung ergab jedoch, dass durch eine starke Superphosphatdüngung von 18 kg wasserlöslicher Phosphorsäure dem Quadratmeter 7.2 g Phosphorsäure zugeführt werden. Enthält ein so gedüngter Boden  $0.1\,^{\circ}/_{\circ}$  der Sesquioxyde und dringen die letzten Reste obiger 7.2 g Phosphorsäure bis zu einer Tiefe von 20 ccm vor, so passieren sie eine Absorptionsschicht mit 300 g der Sesquioxyde. Das Verhältnis von Phosphorsäure zu diesen Absorptionsstoffen ist also 1:40. Durch die Versuche ist gezeigt worden, dass die gefällten Sesquioxydhydrate die Phosphorsäure schon bei einem Verhältnis von 1:20 vollständig absorbieren. Nun ist allerdings keineswegs gesagt, dass das im Boden vorhandene Eisenoxyd- und Thonerdehydrat, resp. reaktionsfähige Verbindungen derselben denselben Grad der Absorptionsfähigkeit besitzt wie die zu den Versuchen benutzten Sesquioxydhydrate.

Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass ein altes oder bei höherer Temperatur getrocknetes Eisenoxydhydrat weniger Phosphorsäure und Kalk aus einer wässrigen Lösung ausschied als ein frisches Material. So absorbierten 3 g:

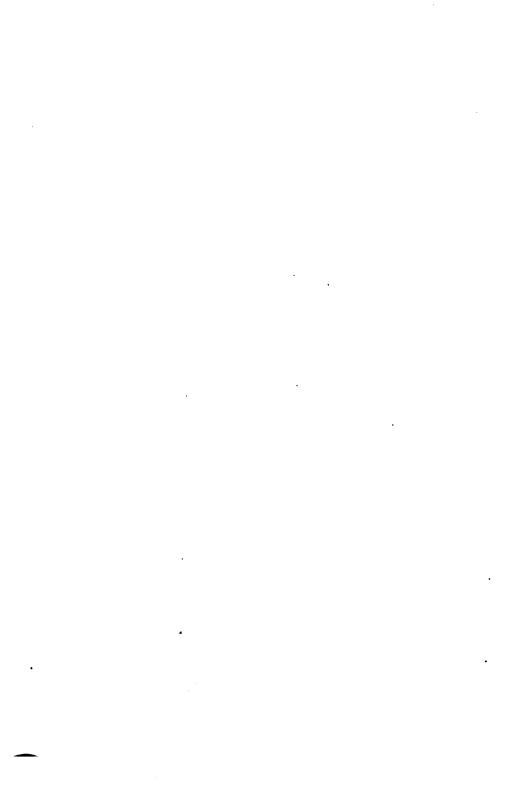
4 Wochen altes Eisenoxydhydrat Eisenoxydhydrat Eisenoxydhydrat Phosphorsäure 0.1338 g 0.1130 g 0.0940 g Kalk . . . 0.0523 , 0.0489 , 0.0417 ,, innerhalb einer Stunde aus einer Monocalciumphosphatlösung.

Um weiteres Material zur Entscheidung obiger Frage zu gewinnen, wurden 300 g eines Lehmbodens in eine Absorptionsröhre gefüllt und mit einer Superphosphatlösung durchtränkt, welche 0.0465 Phosphorsäure enthielt. In dem Boden waren 0.86% kalk und 0.086% Chosphorsäure vorhanden. Letztere löste sich in einer 1% igen Citronensäurelösung gar nicht. Durch diese Röhre liess ich 24 Stunden nach dem Eintropfen der Superphosphatlösung 11 kohlensäurehaltiges Wasser fliessen. Die Durchlaufszeit betrug 17 Tage. In der durchgelaufenen Flüssigkeit fand sich keine Spur Phosphorsäure. Dagegen war Kalk in derselben in grossen Mengen vorhanden. Berücksichtigt

man nun, dass die durch Calcium- und Magnesiumkarbonat gebildeten Phosphate, wie die Versuche zeigen, verhältnismässig leicht löslich in obiger Flüssigkeit sind, so kann die im Boden vorhandene gesamte Phosphorsäure nach der Extraktion nicht mehr als Calcium- resp. Magnesiumphosphat vorhanden gewesen sein, sondern muss in schwerer lösliche Verbindungen übergeführt worden sein. Sollte daher, und dies ist infolge des hohen Kalkgehaltes im Boden zu erwarten, anfänglich Di- und Tricalciumphosphat gebildet worden sein, so ist dieses durch das kohlensäurehaltige Lösungsmittel wieder zerlegt und die frei gewordene Phosphorsäure von stark absorbierenden Bestandteilen, höchstwahrscheinlich den Sesquihydroxyden, festgehalten worden.

Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Umsetzungen im Boden bei weitem nicht so schnell verlaufen, wie es bei obigem Versuche beobachtet worden ist. Die anfangs gebildeten Calciumund Magnesiumphosphate müssen durch die Bodenflüssigkeit erst wieder zersetzt werden, ehe weitere Prozesse verlaufen können. Ersteres geschieht jedoch im Boden aller Wahrscheinlichkeit nach langsam, da die Einwirkung der Bodenflüssigkeit infolge ihrer relativ geringeren Menge und ihres schwächeren Lösungsvermögen eine weit weniger intensive sein wird, als diejenige des von uns angewandten Lösungsmittels.

Ob ferner alle Bodenarten, z. B. auch leichte Sandböden, überhaupt genügende Mengen reaktionsfähiger Sesquihydroxyde enthalten, um die zugeführte Phosphorsäure festzulegen, muss erst durch weitere Versuche nachgewiesen werden.



# Über die Bestimmung der Trockensubstanz im Torf.

Von

## Dr. H. PUCHNER-Weihenstephan.

Das Trocknen von Torfproben behufs quantitativer Ermittlung ihrer hygroskopischen Feuchtigkeit ist eine in agrikulturwissenschaftlichen Laboratorien nicht selten notwendige Operation. In der Regel verfährt man dabei nach der allgemein üblichen Methode der Trockenbestimmung durch Erhitzen auf ca. 105° und Feststellung des Gewichtsverlustes durch Wägung. Diese Art der Ermittlung ist aber mit grossen Mängeln verknüpft, weil infolge der Leichtzersetzlichkeit der Moorsubstanz bei der angegebenen Temperatur schon chemische Umänderungen hervorgerufen werden, welche den durch die ledigliche Feuchtigkeitsabgabe bedingten Gewichtsverlust zu verschleiern vermögen.

Die Litteratur weist nur wenige Daten über diesen Gegenstand auf. In den "Mitteilungen von der Moorversuchs-Station Bremen" erwähnt K. Virchow:¹) "Es gelingt nicht nur bei stark zersetzten braunen und schwarzen Torfsorten von Hochund Niederungsmoor, sondern auch bei dem verwesten Moortorf nicht immer, durch Erhitzen auf  $100-105^{\circ}$  unter Luftzutritt übereinstimmende Zahlen zu erhalten — auch kommt man selten an eine Grenze der Gewichtsabnahme." Diese Thatsache beweist genannter Forscher durch mehrere beigefügte Zahlen, welche er beim Trocknen verschiedener Torfsorten nach dieser Methode erhielt. Von Erfolg hingegen waren Trockenbestimmungen im Vacuum, welche zunächst über konzentrierter Schwefel-

<sup>1)</sup> Das Kehdingermoor und seine landw. Meliorierung durch Marschboden. Landw. Jahrb. Bd. IX (2), S. 1022.

säure und Phosphorsäureanhydrid, dann nur über letzterem ausgeführt wurden. Die gewonnenen Zahlen, welche sich auf 3 Torfproben beziehen, zeigten gleichmässige und bei den letzten Wägungen so geringe Gewichtsabnahmen, dass es den Eindruck macht, als ob man auf diese Weise zu konstantem Gewichte gelangen könne.

Wenn auch durch diese Angaben eine wertvolle Grundlage geschaffen ist, so kann darin keine erschöpfende Behandlung des Gegenstandes erblickt werden, und unternahm daher Verfasser in der Hoffnung, weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, eine Reihe von Trockenbestimmungen nach den vorhin angegebenen Methoden mit mehreren Torfproben hauptsächlich zu dem Zwecke, um die gewonnenen Zahlen miteinander vergleichen und dadurch ein Urteil über die hier möglichen Fehlerquellen gewinnen zu können. Nebenher sollte auch, soweit es anging, dem durch das Trocknen der Torfmasse bei höheren Temperaturen eingeleiteten Zersetzungsprozess Aufmerksamkeit zugewendet werden. Als Versuchsmaterial wurden folgende Torfe benützt.

#### A. Niederungsmoortorf.

1	ſ 1.	aus	der ob	ersten	, fası	t unzersetzte	en,	0.00	-0.20 m mächtigen
Torf aus dem		Sch	icht N	o. I.					_
bayrischen	2.	aus	einer	Tiefe	von	0.20 - 0.50	m	No.	II.
Donaumoor	3.	,,	,,	,,	,,	0.50 - 0.80	,,	,,	III.
Donaumoor bei Neuburg	4.	"	"	"	"	0.80-1.10	,,	"	IV.
,	5.	"	"	"	"	1.10-1.40	,,	,,	₹.
6. Torf von Sci	hleis	shei	m im	Dacha	uer	Moor.	.,	.,	

#### controls in Duchator 19001.

#### B. Hochmoortorf.

- 7. Torf aus dem Haspelmoor zwischen München und Augsburg.
- 8. Oldenburger Torf unverändert.
- 9. " " mit Salzsäure, Alkohol und Äther ausgezogen.

Die Materialien wurden, so fein als möglich zerrieben, mehrere Tage nebeneinander an der Luft liegen gelassen, hierauf jede Sorte in eine eigene Glasslasche verbracht und durch luftdichtes Verschliessen derselben mit einem Gummistopfen auf dem ursprünglichen Feuchtigkeitszustande erhalten. Von diesen Proben wurden für jede Versuchsreihe die entsprechenden Mengen in kleinen Trockengefässen mit weiten Öffnungen, welche durch eingeschliffene Glasstöpsel ebenfalls nach Belieben verschlossen werden konnten, abgewogen. Die abgewogenen Mengen waren so bemessen, dass nur eine ganz dünne Schicht den Boden der

Trockengefässe bedeckte, von Zeit zu Zeit wurde bei aufgesetztem Glasstöpsel der Inhalt etwas gerüttelt, um neue Torfteilchen an die besonders der Austrocknung unterworfene Oberfläche zu bringen. Beim Wägen waren die während des Erhitzens und Erkaltens natürlich gelüfteten Trockengefässe sorgfältig geschlossen.

## I. Trocknen bei höherer Temperatur (100-105%).

Da bei den bisher in dieser Weise ausgeführten Trockenbestimmungen keine Grenze der Gewichtsabnahme erreicht werden konnte, suchte Verfasser das Erhitzen der Torfproben zeitlich möglichst auszudehnen. Dieselben befanden sich 14 Tage und Nächte fast ununterbrochen bei einer Temperatur von ca. 105° im Trockenschranke. Nach je 24 Stunden wurden die Trockengefässe unter den Exsikkator gebracht und nach dem Erkalten gewogen, worauf sich die Trocknung fortsetzte. Im Exsikkator war als trocknende Substanz das eine Mal gekörntes Chlorcalcium, in einem zweiten Kontrollversuch rohe konzentrierte Schwefelsäure enthalten. Die durch die einzelnen Wägungen erhaltenen Daten sind in folgenden Tabellen S. 224/225 aufgeführt.

Aus den dargestellten Zahlen erhellt folgendes:

- 1. Beim Trocknen von Torfproben bei höherer Temperatur macht sich im allgemeinen zunächst eine kontinuierliche, aber bald sehr träge verlaufende Gewichtsabnahme geltend.
- 2. Nach längerem Erhitzen treten jedoch meistens zum Teil recht bemerkenswerte vorübergehende Erhöhungen des Gewichtes ein.
- 3. Es ist nicht möglich, durch Trocknen der Torfproben bei höherer Temperatur innerhalb der angegebenen Zeit und wahrscheinlich überhaupt nicht eine Konstanz des Gewichtes zu erreichen.

Die anfängliche kontinuierliche Gewichtsabnahme rührt in der Hauptsache ohne Zweifel von der allmählichen Abgabe der hygroskopischen Feuchtigkeit her, deren letzte Anteile vom Torfe ungemein festgehalten werden. 1) Die späteren vorübergehenden Gewichtszunahmen aber können nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens über diesen Gegenstand wohl nur auf Rechnung des oxydierenden Einflusses der Luft

<sup>1)</sup> Cbl. f. Agrik.-Chemie 1885, S. 229. Anm. d. Redakt.

Gewicht
a) über Chlor-

	Donat	moor N	o. I.	Donau	moor No	o. II.	Donau	meer No	. III.	Donau	moor No	. IV.	Donau-
	Gewicht	bro 10 abushme	Gewichts-	Gewicht	bro 10 spanine	erichts-	Gewicht		elies Gewichts.	Gewicht		eles Gewichts-	Gewicht
nach 0 8td.  " 24 "  " 48 "  " 72 "  " 96 "  " 120 "  " 144 "  " 168 "  " 192 "  " 216 "  " 240 "  " 288 "	1.456 1.454 1.452 1.430 1.406 1.398 1.391 1.382 1.376 1.374			0.962 0.862 0.855 0.853 0.842 0.838 0.841 0.842 0.843 0.839 0.823	1.039 0.208 0.520 0.208 1.144 0.416 — — 0.416 1.663		0.728 0.681 0.679 0.682 0.680 0.680 0.670 0.658 0.651 0.635 0.633	6.456 0.275 	0.825 	0.887 0.878 0.858 0.868 0.867 0.861 0.854 0.848 0.850 0.835	0.282 0.094 1.885  0.094 0.564 0.659 0.564 0.188 1.410		1.604 1.369 1.366 1.368 1.359 1.341 1.353 1.329 1.318 1.311 1.307 1.296 1.291
, 312 , , 336 ,	1.359	0 260 0.455	=	0.806		<b> </b> —	0.637 0.637	_		0.838 0.838	<b> </b>	0.282 —	1.295 1.287

#### b) über Schwefel-

			1	1	1	ı	1	i	1	l	1	i	l		
nach	0	8td.	2.021	<b> </b> —		1.679	—	l —	0.328			0.400	l —	_	0.532
22	24		1.714	1.519		1.527	9.053		0.317	3.354		0.378	5.550	_	0.462
"	48	,,	1.730	l —	0.791	1.550	—	1.369	0.304	3 963	_	0.380	l —	0.500	0.457
"	70	,,	1.723	0.346	_	1.538	0.715		0.310	<b> </b> —	1.829	0.382		0.500	0.456
,,	96	,,	1.723		—	1.536	0.119		0.306	1.219	i —	0 376	1.500		0.455
,,	120	,,	1 734	-	0.544	1.540	_	0.238	0.311	l . —	1.524	0.377	<b> </b> —	0.250	0.451
	144		1.720	0.693	_	1.529	0.655		0 309	0.609		0.364	3 250	-	0.454
"	168	,,	1.725		0.247	1.532		0.179	0.311	l —	0.609	0.376	_	3.000	0.457
,,	192		1.727		0.099	1.534	<b>—</b>	0.119	0.306	1.524	_	0.368	2.000		0.457
"	216	,,	1.733	_	0.296	1.541		0.418	0.306	<b> </b> —		0.377	<b>—</b>	2.750	0.453
39	<b>24</b> 0	,,	1.729	0.198		1.501	2.382	_	0.311		1.524	0.365	3.000	_	0.461
,,	264	,,	1.690	1.929		1.511	_	0.596	0.313	—	0.609	0.365		i — I	0.450
,,	288	.,	1.693	_	0.148	1.503	0.476		0.306	2.134		0.369	_	_	0.452
	312		1.686	0.346		1.507		0.238	0.304	0.609		0.364	1.000		0.451
"	336	,,	1.690		0.198	1.506	0.054	_	0.306		0.609	0.366	0.500	_	0.443
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		. 1				1	l	i i		ĺ					

gesetzt werden. Bei der ungenügenden Kenntnis über die dem Torf eigenen chemischen Verbindungsformen ist eine erschöpfende Diskussion nach dieser Richtung zwar ausgeschlossen, das Wenige aber, was sich auf Grund früherer und vorliegender Untersuchungen sagen lässt, möge hier eine Stelle finden.

in Gramm.

0.346

0.349

0.348

0.343

0.336

0.339

0.376 0.347

0 188

0.248

2.736

0.248 0.336

0.746 0.333

0.995 0.326

0.336

0.323

0.316

0.746 0.313 0.698

erkai	.e										
Schle	ischeimer N	loor	I	laspel moor							
ewicht	Gewichts- abashne	Gewichts- sunahme	ewicht	Gewichts-	Gewichts-	ewicht	Gewichts-	Gewichts-	ewicht	Gewichts- abnahme	Gewichts-
9			9			9			9		steile
0.648 0.548 0.547 0.547 0.539 0.538 0.538 0.537 0.539 0.541 0.539 0.533 0.533	0.154 		0.261 0.204 0.201 0.202 0.196 0.193 0.190 0.191 0.191 0.190 0.192 0.192 0.193	1.149 	  0.383   0.766	0.305	1.658 1.381 1.658 0.554 1.385  0.831  1.385 1.108	0.277 	0.300 0.299 0.290 0.285 0.285 0.284 0.281 0.282 0.282 0.280 0.278 0.280	0.289 2.601 0.289 1.156 0.578 	0.289 0.289 0.578 0.867
e erka	ltet.	•	'		'		,	'	'	'	
0.345 0.354 0.353 0.344 0.343	0.995 	=	0.352 0.348 0.343 0.341 0.341	0.930 1.163 0.465	0.930 — — — —	0.282 0.282 0.271 0.279 0.272	 3.481  2.215	2.848 — 2.531 —	0.255 0.260 0.260 0.259 0.254 0.255	0.357 1.786	1.786 — — — — 0.357
	0.648 0.548 0.548 0.547 0.539 0.538 0.537 0.539 0.539 0.531 0.639 0.531 0.640 0.349 0.345 0.345 0.353 0.344	0.648 — pro 100 wichts  0.648 15.432 0.547 0.154 0.544 0.547 0.154 0.539 0.770 0.538 0.154 0.539 — 0.537 0.154 0.539 — 0.531 0.318 0.539 — 0.533 0.924 0.531 0.318 e erkaltet.  0.402 — 0.349 13 184 0.345 0.995 0.354 0.248 0.344 0.248 0.343 0.248	Schleischeimer   Hoer	Schleimheimer   Hoer   Hoer	Schleissheimer   Noor	Schleissheimer   Noor   Haspelmoor   Haspe	Schleissheimer   Hoer   Haspelmoor   Older	Robleissheimer   Noor	Rohleisheimer   Noor   Haspelmoor   Wedenburger   Noor   Wedenburger   Wedenburger   Noor   Wedenburger   Wedenburger	Robleisheimer   Noor   Haspelmoor   Widenburger   Noor   Waverladert   Hell   Color	Schleissheimer   Nor

Es kann sich zunächst der oxydierende Einfluss auf sauerstoffarme mineralische Bestandteile im Torfe erstrecken, welche, wie das Schwefeleisen, bei den die Moorbildung charakterisierenden Reduktionsprozessen entstehen. Hierdurch allein würde aber

0.698

3.023

2.326

0.279

0.283

0.270

0.274

0.270 1.266

4.747

1.582

0.698 0.268

0.698 0.279

1.266 0.252

1.266l0 248

0.633 0.244

2.848 0.242

0.236

2.142

wohl eine dauernde und keine nur vorübergehende Gewichtszunahme bewirkt werden.

Anders verhält es sich mit den organischen Verbindungen, welche im Torfe enthalten sind. Aus älteren Untersuchungen von de Saussure, Liebig, Meyer und Wilt<sup>1</sup>) folgt, dass bei der Zersetzung der Pflanzenfaser, die ja auch der Torf enthält, an der Luft sich hauptsächlich der Wasserstoff und Stickstoff verringert, wobei ersterer auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs als Wasser ausgeschieden wird und kohlenstoffreichere Produkte hinterbleiben. Die aus den dargestellten Zahlen zu entnehmenden vorübergehenden Gewichtszunahmen können also sehr wohl so gedeutet werden, dass der Sauerstoff zunächst unter Gewichtszunahme in die organischen Verbindungen eintritt und erst beim weiteren Erhitzen einen Zerfall derselben unter Wasserabscheidung und dadurch wieder eine Gewichtsabnahme bewirkt.

Dass hierbei auch ein Stickstoffverlust stattfindet. konnte Verfasser ebenfalls nachweisen. Namentlich von jenem Zeitpunkt an, wo sich bei den einzelnen Torfproben eine Gewichtszunahme zeigte, stellte sich an den Wandungen der Trockengefässe ein zarter, weisser Beschlag ein, der allmählich dichter wurde, beim fortgesetzten Erhitzen aber wieder teilweise verschwand. Um denselben näher studieren zu können. wurden separate Torfproben in flachen Uhrgläsern erhitzt, bis sich die gleiche Erscheinung einstellte. Der Beschlag war ungemein leicht in Wasser löslich; die von mehreren damit angelaufenen Gläsern in wässriger Lösung gesammelte Substanz unterzog Verfasser nach sorgfältiger Verdunstung des Wassers der Prüfung auf Stickstoff nach bekannter Methode vermittelst Natrium, Eisensulfat u. s. w. Es zeigte sich eine unverkennbare. wenn auch infolge der minimalen Menge verfügbarer Substanz, nur schwache Blaufärbung. Mit Platinchlorid betupft zeigte der Beschlag deutliche Trübung; weitere Reaktionen konnten infolge der geringen Mengen nicht angestellt werden. Wahrscheinlich haben wir es hier mit flüchtigen Amiden zu thun,

¹) Vergl. hierüber: Prof. Dr. Schulzes Lehrbuch der Chemie für Landwirte 1881, S. 567 und 568; ferner Berthelot und André, Comptes rendus T. CXVI, p. 666. — Naturw. Rundschau 1893, No. 30, S. 385.

die schon von Berthelot und André 1) im Boden nachgewiesen wurden.

Überraschende Thatsachen vermittelt nächstdem eine Gegenüberstellung der absolut höchsten Zahlen und der Durchschnittszahlen für die Gewichtszunahmen der einzelnen Torfproben, welche im folgenden durchgeführt ist. Es betrug die höchste Gewichtszunahme pro 100 Gewichtsteile:

		Do	naumo	or		. Moor	or		burger oor
	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	Schleissheimer	Haspelmoor	unverändert	ausgezogen
über Chlorcalcium erkaltet " Schwefelsäure "	 0.791	0.312 1.369	0.825 1.829	0.942 3.000	0.743 1.504	0.318 2.238	0 766 0.930	1.939 2.848	0.867 1.786

### Die mittlere Gewichtszunahme pro 100 Gewichtsteile betrug:

		Do	naumo	or		r Moor	or		burger oor
	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	Schleissheimer	Haspelmoor	unverändert	ausgezogen
über Chlorcalcium erkaltet " Schwefelsäure "	 0.290	0.140 0.451	0.275 0.958	0.408 1.143	0.373 0.602	0.127 0.912	0.319 0.465	0.83 <b>1</b> 1.54 <b>3</b>	0.337 0.575

## Man sieht, dass

- 1. die über konzentrierter Schwefelsäure erkalteten Torfproben durchwegs höhere Gewichtszunahmen zeigten, als die über Chlorcalcium erkalteten,
- 2. beim Torf aus dem Donaumoor die Gewichtszunahme bis zu einer gewissen Tiefe konstant wuchs, um dann wieder geringer zu werden (No. V).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Berthelot und Andree. Comptes rendus 1891, T. CXII, No. IV, p. 189-199; 1889, T. CIX, No. XI, S. 119.

Unter Beibehaltung jener Deutung, wonach die Gewichtszunahme der Torfproben gleichbedeutend mit deren Oxydationsfähigkeit ist, thun diese Sätze dar, dass einerseits die Luft in dem mit Schwefelsäure beschickten Exsikkator eine höhere oxydierende Wirkung ausgeübt haben musste, als die über Chlorcalcium, und dass andererseits die Neigung, sich zu oxydieren, innerhalb gewisser Grenzen mit der Tiefe der Torfschicht zunimmt.

Die letztere Thatsache durch die wachsende Intensität der Reduktionsprozesse bei der Torfbildung mit zunehmender Tiefe zu begründen, wodurch jedenfalls die Begierde der von dort entnommenen Schichten, beim Erhitzen wieder Sauerstoff aufzunehmen, eine immer höhere wird, bis man endlich zu Schichten gelangt (No. V), wo dies wieder aufhört, weil in ihnen schon zu viel Kohlenstoff angehäuft ist, kann nicht als zu weit hergeholt bezeichnet werden, und so gewagt es auch erscheinen mag, auch die zuerst genannte Gesetzmässigkeit zu erklären, gerade in dem Vorhandensein einer grossen Neigung der Torfproben, sich zu oxydieren, kann man auch eine Ursache für diese Erscheinung erblicken. Denn die Luft über Schwefelsäure braucht dann nur in geringem Grade höhere oxydierende Eigenschaft besessen zu haben als die über Chlorcalcium, um einen solchen Effekt hervorgerufen haben zu können.

Die letztere Möglichkeit ist aber entschieden gegeben, da die rohe Schwefelsäure des Handels, wie sie ja gewöhnlich in Exsikkatoren benützt wird, stets Salpetersäure oder Oxyde des Stickstoffs enthält, welche im Exsikkator um so leichter entweichen, als durch das Einstellen heisser Gegenstände und das nachfolgende Erkalten derselben vorübergehend ein luftverdünnter Raum hergestellt wird. Beim Aufstellen einer Chlorbaryumlösung über konzentrierter Schwefelsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe, Evakuieren und Wiederauflösen des eingetrockneten Rückstandes kann man aus der nun bleibenden und in Salzsäure unlöslichen Trübung aber auch erkennen, dass die Luft in solchen Exsikkatoren auch etwas Dämpfe von Schwefelsäure oder vielleicht Schwefeltrioxyd¹) enthält, welche auf sauerstoffarme Verbindungen, wie hier im Torf, jedenfalls verhältnismässig heftig einwirken.

<sup>1)</sup> Roscoe und Schorlemmer, Ausführl. Lehrb. d. Chemie 1877, Bd. I, S. 283.

Schliesslich möge noch die aus der obigen Zusammenstellung entnehmbare Thatsache konstatiert werden, dass der Oldenburger Torf durch das Ausziehen mit Salzsäure, Alkohol und Äther seine Neigung, beim Erhitzen an Gewicht zuzunehmen, verringert hat.

## II. Trocknen im Vacuum.

Hierbei waren die die Torfproben enthaltenden Trockengefässe bei gelüftetem Stöpsel unter den Recipienten einer Luftpumpe gestellt, mit welcher solange evakuiert wurde, bis keine Gewichtsabnahmen mehr erfolgten. In dem Recipienten befand sich das eine Mal koncentrierte Schwefelsäure in einem flachen Behälter aufgestellt, in einer zweiten Kontrollreihe wurde zu gleichem Zwecke Phosphorsäureanhydrid verwendet. Vor der Wägung wurde jedesmal vorsichtig durch Chlorcalcium getrocknete Luft in den Recipienten eingelassen, und dann wurden die Trockengefässe rasch geschlossen. Die gewonnenen Zahlen waren folgende:

Gewicht in g.
a) über Schwefelsäure evakuiert.

		Do	naumo	r		iss- Moor	0 <b>.</b>	r-	z.
Zeit¹)	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	Schleiss- heimer Mo	Haspelmoor	Oldenburger Moor unver- ändert	Oldenburger Moor mit HCl etc. ausgez.
nach 8 Tagen  " 8 "  " 12 "  " 16 "  " 20 "  " 24 "  " 30 "  " 32 "  " 34 "  " 36 "  " 38 "  " 40 "  " 42 "  " 46 "  " 48 "	2.143 2.061 2.003 1.962 1.897 1.876 1.867 1.843 1.836 1.836 1.830 1.822 1.818 1.816 1.810	2.131 2.050 2.000 1.965 1.911 1.892 1.886 1.871 1.868 1.852 1.848 1.841 1.838 1.835 1.836	1.605 1.561 1.546 1.540 1.530 1.526 1.520 1.518 1.516 1.508 1.504 1.504	3.242 3.164 3.103 3.052 2.953 2.916 2.900 2.868 2.856 2.841 2.831 2.823 2.810 2.793 2.792 2.792	2.624 2.176 2.371 2.351 2.323 2.311 2.296 2.289 2.282 2.276 2.258 2.257 2.257	1.057 1.000 0.904 0.874 0.862 0.857 0.850 0.846 0.843 0.843	0.402 0.349 0.331 0.319 0.318 0.316 0.316 0.314 0.314	0.611 0.595 0.573 0.562 0.560 0.559 0.558 0.557	0.607 0.553 0.523 0.520 0.519 0.519 0.519

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Zeit, welche zum Trocknen erforderlich war kann zu einem Vergleiche nicht herangezogen werden, da sie von der verschiedenen Häufigkeit des Umschüttelns u. s. w. beeinflusst ist.

b) über Phosphorsäureanhydrid evakuiert.

				D	onaumo	or		iss- Moor	ōr	ger-	ž.
	Zeit	;	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	Schleiss- heimer Mo	Haspelmoor	Oldenburger Moor unver- ändert	Oldenburger Moor mit CHI etc. ausgez.
nach  ''  ''  ''  ''  ''  ''  ''  ''  ''	8 13 17 19 21 24 26 28 30 32 34 36	Tagen  ''  ''  ''  ''  ''  ''  ''  ''  ''	3.176 2.791 2.744 2.742 2.742 2.740 2.740	1.081 1.018 0.993 0.979 0.973 0.967 0.960 0.954 0.949 0.942 0.941	1.185 1.114 1.085 1.086 1.061 1.055 1.048 1.041 1.035 1.029 1.027	1.360 1.283 1.233 1.201 1.183 1.179 1.180 1.179	1.824 1.714 1.635 1.592 1.585 1.585	1.553 1.363 1.335 1.327 1.327 1.327	1.109 0.954 0.932 0.904 0.898 0.892 0.881 0.875 0.869 0.867	0.787 0.720 0.710 0.693 0.690 0.684 0.677 0.671 0.666 0.665	0.650 0.573 0.564 0.562 0.562

Wie man sieht, ist die Gewichtsabnahme in beiden Fällen eine kontinuierliche und durch keine Zunahme unterbrochene. Vergleicht man aber die auf diese Weise gewonnenen Zahlen miteinander, so ergiebt sich folgender Feuchtigkeitsgehalt der Torfproben:

	Donaumoor					r Moor	or	Oldenburger Moor	
	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	Schleissheimer Haspelmoo	Haspelmoor	unverändert	ausgezogen
über Schwefelsäure evakuiert über Phosphorsäure- anhydrid evakuiert	15.54 13.72			13.88 13.31					l

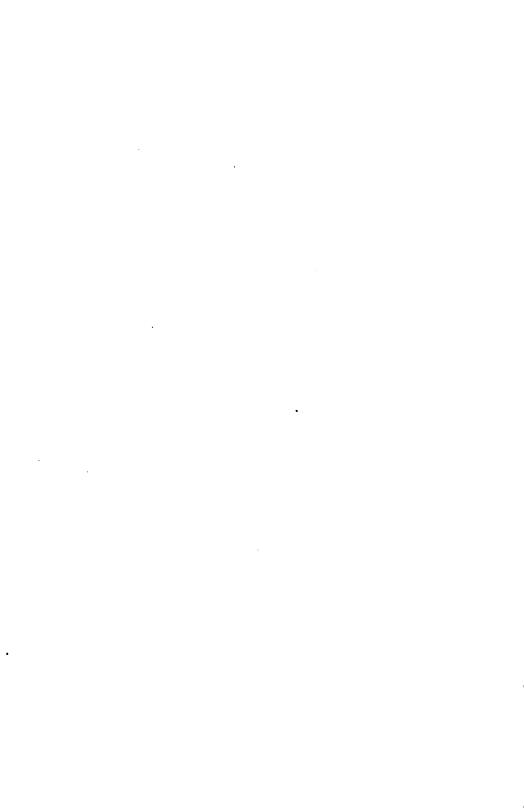
Die nach beiden Methoden gewonnenen Zahlen stimmen zwar teilweise annähernd überein, doch ergeben sich auch bedeutende Abweichungen. Man wird dabei nicht fehlgehen, wenn man aus den schon besprochenen Gründen nur den über Phosphorsäureanhydrid gewonnenen Zahlen Vertrauen entgegenbringt.

Am Schlusse der vorliegenden Untersuchungen mag eine Gegenüberstellung der nach sämtlichen Methoden gewonnenen Zahlen für den Feuchtigkeitsgehalt der untersuchten Torfproben einen Platz finden.

•	Donaumoor					r Moor	oor	Oldenburger Moor	
	No. I.	No. III.	No. III.	No. IV.	No. V.	Schleissheimer Moor	Haspelmoor	unverändert	ausgezogen
a) bei 105° getrocknet, über Schwefelsäure er- kaltet	15.19	9.53	3.35	5.50	13.16	13.18	19.07	13.61	8.93
kaltet	4.96 15.54	10.39 13.89						14.09 15.73	
d) über Phosphorsäurean- hydrid evakuiert	1		ĺ					15.50	

Die Tabelle zeigt, welche enormen Fehlerquellen bei der Untersuchung lufttrockenen Torfes vorhanden sind. Zieht man diese und ausserdem den Umstand in Betracht, dass die zuverlässigste Methode, nämlich die durch Evakuieren über Phosphorsäureanhydrid, grossen Zeitaufwand erfordert, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass die Bestimmung der Trockensubstanz im Torf, so einfach sie erscheint, zu den misslichsten Aufgaben zählt, die an Agrikulturchemiker herantreten können.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für die Berechnung der Resultate unter a und b diente die durch die allererste Wägung nach 24 Stunden gewonnene Zahl, denn eine längere Erhitzung wird im allgemeinen bei dieser Trockenmethode nirgends vorgenommen.



## Vergleichende Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Knochen, Zähne etc. wilder und zahmer Kaninchen.

Von

#### H. WEISKE.

Im Anschluss an frühere Mitteilungen über die Zusammensetzung etc. der Kaninchenskelette unter verschiedenen Verhältnissen¹) schien es nicht ohne Interesse, weitere Untersuchungen auch über die Zusammensetzung etc. der Knochen und Zähne wilder Kaninchen anzustellen und deren Resultate mit den bei zahmen Kaninchen unter normalen Verhältnissen gefundenen zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke wurden drei normale, anscheinend vollständig ausgewachsene wilde Kaninchen, deren Gewichte bei No. I. 1763 g, bei No. II. 1714 g und bei No. III. 1529 g betrug, zur Untersuchung verwendet und zunächst in gleicher Weise zerlegt, wie dies bereits früher bei den verschiedenen zahmen Kaninchen geschehen war. Die hierbei gewonnenen Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle (S. 234) übersichtlich zusammengestellt und gleichzeitig auch die absoluten Werte auf Prozente des Körpergewichtes berechnet.

Berechnen wir von vorstehenden Resultaten das Mittel, so ergiebt sich, dass der Körper eines wilden Kaninchens im frischen Zustande durchschnittlich folgende Zusammensetzung besass: 13.29 % Fell, 16.14 % Magen und Därme mit Inhalt und 70.57 % "Schlachtgewicht"; letzteres bestand weiter im Mittel aus: 64.19 % frischem Fleische und aus 6.38 % frischen Knochen und Zähnen, oder, in Prozenten des "Schlachtgewichtes" berechnet, aus: 90.96 % frischem Fleische und 9.04 % frischen Knochen und Zähnen.

<sup>1)</sup> Vergl. Landw. Versuchs-Stationen, Bd. XLIII, S. 475.

	Kaninchen No. I.		Kanin No.		Kaninchen No. III.	
	g	º/o	g	°/o	g	º/o
Körpergewicht Fell, frisch Verdauungsapparat mit Inhalt Schlachtgewicht Fleisch, frisch Fleisch, frisch wird trocken , , , , , , fettfrei	1186.0 1082.07	14.75 17.98 67.27 61.38 5.89 4.14	1714.0 237.0 238.0 1239.0 1125.32 113.68 81.73 72.713	13.82 13.89 72.29 65.66 6.63 4.77	1529.0 173.0 253.0 1103.0 1001.90 101.10 71.09 • 63.525	11.31 16.55 72.14 65.53 6.61 4.65 4.16

Vergleichen wir zunächst die hier bei den wilden Kaninchen gewonnenen Resultate mit den analogen Zahlen, welche bei den bereits früher untersuchten normalen, zahmen Kaninchen No. Ib und No. IIb gefunden worden waren (Landw. Versuchs-Stationen Bd. XLIII, S. 457 und 469), so ergiebt sich im Durchschnitt folgendes Bild:

	Fell.	Magen und Därme mit Inhalt.	Schlacht- gewicht.	Fleisch.	Skelett.
Wilde Kaninchen · · · Zahme Kaninchen · ·	13.29	16.14	70.57	64.19	6.38
	15.05	16.45	68.50 <sup>3</sup> )	61.23	· 7.27

Wir ersehen also, dass die relativen Gewichte obiger Körperbestandteile nur insofern etwas voneinander abweichen, als die Werte für "Schlachtgewicht" und für "Fleisch" bei den zahmen Kaninchen, trotz sehr guten Ernährungszustandes, etwas

<sup>1)</sup> Aus der Differenz zwischen dem Körpergewichte einerseits und dem Gewichte des Felles + Verdauungsapparat mit Inhalt andererseits berechnet.

<sup>2)</sup> Aus der Differenz zwischen dem "Schlachtgewichte" und dem frischen, fetthaltigen Skelette berechnet.

<sup>3)</sup> Da das Schlachtgewicht bei den früheren Versuchen mit zahmen Kaninchen durch direkte Wägung, bei den diesmaligen dagegen, wie bereits angegeben, aus der Differenz berechnet worden war, so ist auch für den obigen Vergleich der Übereinstimmung wegen das Schlachtgewicht der früheren Versuche in gleicher Weise aus der Differenz berechnet, weshalb die hier angegebenen Zahlen etwas höher als die früher a. a. O. mitgeteilten sind.

geringer, dagegen diejenigen für das Fell und für das Skelett etwas grösser sind, als bei den wilden Kaninchen, während sich die Resultate bezüglich des Verdauungsapparates mit Inhalt fast ganz gleich stellen.

Das Körpergewicht der von uns untersuchten wilden Kaninchen betrug im Durchschnitt 1669 g und enthielt 1176 g "Schlachtgewicht", d. h. Fleisch mit Knochen, oder 1036 g Weichteile, d. h. "Fleisch" ohne Knochen. Der hiesige Marktpreis eines wilden Kaninchens betrug 90 Pfg., so dass also das Pfund Fleisch mit Knochen etwa 40 Pfg. kosten würde. Marktpreis der gewöhnlichen zahmen Kaninchen ist etwa 10-30 Pfg. höher, als derjenige der wilden; dafür besitzen erstere aber auch in der Regel ein entsprechend höheres Körpergewicht, so dass die Fleischpreise sich bei beiden ungefähr gleich stellen dürften.

In den frischen Skeletten der drei wilden Kaninchen wurde jetzt weiter der Wasser- und Fettgehalt bestimmt. Die hierbei gewonnenen Resultate finden sich in nachstehender Tabelle verzeichnet, und zwar geben die sub a enthaltenen Zahlen die auf das frische fetthaltige Skelett, die sub b enthaltenen dagegen die auf das trockene fetthaltige Skelett berechneten Prozente an.

	4			Kanir	chen N	о. Ц.	Kaninchen No. III.		
	g	a 0/0	b º/0	g	a º/o	b º/0	g	a <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	b 0/0
Wasser Fett	30.960 10.604	29.8 10.2	 14.5	31.950 9.017	28.1 8.0	 11.0	30.010 7.565	29.6 7.4	10.6

Im Mittel enthalten also die Skelette der wilden Kaninchen 29.2 % Wasser und 8.5 % resp. 12 % Fett, wogegen nach den bereits erwähnten früheren Untersuchungen im Skelette der zahmen Kaninchen durchschnittlich 37.9 % Wasser und 8.6 % resp. 13.8 % Fett vorhanden waren. Die Knochen der wilden Kaninchen erweisen sich also, wenigstens in diesem Falle, als nicht unerheblich wasserärmer gegenüber den Knochen der zahmen Kaninchen, wogegen ihr Fettgehalt in beiden Fällen nur wenig voneinander abweicht.

Die Skelette der drei Versuchstiere wurden jetzt weiter in der bereits bei den früheren Untersuchungen angegebenen Weise zerlegt und in drei Teile, nämlich in die Zähne (c), in die langen Röhrenknochen der vier Extremitäten (b) und in die übrigen Knochen (a) geteilt. Die Gewichtsverhältnisse dieser drei Skelettteile, auf wasser- und fettfreie Substanz berechnet, gestalteten sich folgendermassen:

	Kaninch	en No. I.	Kaninche	n No. II.	Kaninchen No. III.		
	g	0/o	g	°/o	g	0/0	
Skelettteil a b c	39.786 20.005 2.575	63.8 32.1 4.1	46.255 24.041 2.417	63.6 33.0 3.4	39.683 21.580 2.262	62.5 33.9 3.6	
Summa	62.366	100.0	72.713	100.0	63.525	100.0	

Es betrugen also im Durchschnitt a 63.3%, b 33.0% und c 3.7% von der gesamten trockenen und fettfreien Skelettmasse der wilden Kaninchen, während sich bei den bereits früher untersuchten normalen zahmen Kaninchen G. und F. im Mittel für a 64.1%, für b 32.2% und für c 3.8% ergeben hatten. Diese Werte stimmen in beiden Fällen der Hauptsache nach überein, nur ist bei den wilden Kaninchen b auf Kosten von a etwas grösser, d. h. die langen Röhrenknochen der vier Extremitäten sind bei diesen Tieren verhältnismässig etwas stärker entwickelt als bei den zahmen.

Auch die Länge dieser Röhrenknochen b wurde in gleicher Weise wie bei den früheren Versuchen bestimmt, und gelangte man hierbei zu den folgenden Ergebnissen, denen zum Vergleich die analogen Werte für die beiden zahmen Kaninchen F. und G. beigefügt sind.

	No. I.	No. II.	No. III.	F.	G.
	$\mathbf{cm}$	$\mathbf{cm}$	cm	$\mathbf{cm}$	$\mathbf{cm}$
Tibia mit Fibula · ·	• 9.5	9.6	9.7	9.9	9.9
Femur · · · · ·	· 8.5	8.6	8.6	9.0	9.0
Radius mit Ulna · ·	· 7.2	7.5	<b>7.2</b>	7.3	7.3
Humerus · · · ·	· 6.5	6.7	6.6	6.7	6.7

Setzt man die mittlere Länge des Humerus bei den wilden Kaninchen gleich 1, so berechnet sich das Verhältnis desselben zum Radius mit Ulna = 1.10, zum Femur = 1.30 und zur Tibia mit Fibula = 1.46; ganz ähnlich gestalten sich diese Verhältniszahlen bei den zahmen Kaninchen, nämlich 1:1.10:1.34:1.48.

Schliesslich wurden die Knochen a und b, sowie die Zähne c, nach den üblichen Methoden durch Herrn Dr. P. Mohr analysiert und hierbei die in nachstehenden Tabellen ver-

zeichneten Resultate erhalten, welche auf wasser- und fettfreie Knochen- resp. Zahnsubstanz berechnet sind und das Mittel von zwei gut übereinstimmenden Analysen repräsentieren. Gleichzeitig sind auch hier wieder die Ergebnisse, welche bei den analogen Skelettuntersuchungen der beiden normalen zahmen Kaninchen F. und G. gewonnen worden waren, zum Vergleich mit beigefügt.

• •		Knochen a.			
	No. I.	No. II.	No. III.	F.	G.
	°/0	· °/o	º/o	%	°/o
Organische Substanz ·		37.72	38.5 <b>3</b>	41.81	39.14
Mineral substanz · · ·	62.41	62.28	61.47	58.19	60.86
CaO·····	32.15	32.14	31.73	28.86	29.93
MgO · · · · · ·	0.65	0.69	0.70	0.77	0.73
$CO_2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$		3.56	3.22	2.59	2.78
$P_2O_5 \cdots \cdots$	24.37	23.65	23.92	22.61	23.42
Rest $^{1}$ ) $\cdots$	1.95	2.24	1.90	3.36	4.00
,		Knochen b.			
Organische Substanz ·	29.38	30.02	32.19	37.44	35.24
Mineralsubstanz · · ·		69.98	67.81	62.56	64.76
CaO	36.56	36.37	35.08	31.56	32.68
$MgO \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	0.78	0.77	0.78	0.83	0.76
$CO_2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	3.89	3.86	3.73	2.64	2.88
$P_9O_5 \cdots \cdots$	26.94	<b>2</b> 6.87	26.16	25.00	<b>25</b> .57
Rest $^{1}$ ) $\cdots$ $\cdots$	$2.45^{\circ}$	2.11	2.06	2.53	2.87
•		Zähne c.	•		
Organische Substanz ·	22.27	22.33	23 03	21.87	20.18
Mineral substanz · · ·	77.73	77.67	76.97	78.13	79.82
CaO · · · · · · ·	38.35	38.70	38.11	37.24	37.95
MgO · · · · ·	2.09	2.05	2.15	2.46	2.58
$co_2 \cdots \cdots$	2.22	2.26	2.02	1.83	1.98
$P_2O_5$ · · · · · ·	33.71	33.60	33.32	33.56	34.52
Rest $^{1}$ ) $\cdots$ $\cdots$	1.36	1.06	1.37	3.04	2.79

Bei Betrachtung vorstehender Tabellen macht sich zunächst bemerkbar, dass auch unter übrigens normalen Verhältnissen gewisse Schwankungen in der Zusammensetzung der Knochen bei den wilden Kaninchen ebenso vorkommen, wie bei den zahmen. Immerhin lässt sich jedoch, trotz dieser Schwankungen, deutlich erkennen, dass die Knochen, und zwar ganz besonders die langen Röhrenknochen der vier Extremitäten, bei den wilden Kaninchen durchweg nicht unerheblich mineralstoffreicher sind,

<sup>1)</sup> Bezüglich dieses Restes vergl. Landw. Versuchs-Stationen Bd. XLIII, Seite 479.

als diejenigen der zahmen. Hervorgerufen werden diese Unterschiede hauptsächlich durch einen grösseren Gehalt an Kalk und Kohlensäure, welcher in den Knochen der wilden Kaninchen vorhanden ist. Bei den Zähnen, welche, wie wir bereits in früheren Arbeiten wiederholt gefunden und hervorgehoben haben, auch unter verschiedenen und abnormen Verhältnissen eine weit grössere Konstanz in ihrer Zusammensetzung besitzen, machen sich auch diesmal nur geringe Unterschiede bemerkbar; wollte man dieselben als massgebend erachten, so würde aus ihnen zu schliessen sein, dass die Zähne der wilden Kaninchen im Gegensatz zu den Knochen etwas mineralstoffärmer sind, als diejenigen der zahmen Kaninchen.

Da sich übrigens nach den Untersuchungen von L. Graffenberger 1) die Zusammensetzung der Knochen bei sehr hohem Alter der Tiere insofern noch weiter zu verändern vermag, als der Gehalt derselben an Mineralstoffen, und zwar besonders derjenige an kohlensaurem Calcium, noch zunimmt, das Alter der untersuchten wilden Kaninchen aber unbekannt war, so bleibt nicht ausgeschlossen, dass dieser Umstand zum Teil wenigstens ebenfalls mit Anlass für die Verschiedenheit der Knochenzusammensetzung gewesen ist.

Tierchemisches Institut der Universität Breslau, 1895.

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen Bd. XXXIX, S. 115.

### Zur Statistik des landw. Versuchswesens.

### Versuchs- und Kontroll-Station zu Görlitz.

Die landw. Abteilung des "öffentlichen chemischen Laboratoriums" zu Görlitz ist am 1. Juli 1895 durch den "landw. Central-Vorstand der Preuss.-Oberlausitz" zur "landw. Versuchs- und Kontrol-Station" für letzeren Bezirk ernannt und die Leitung derselben den Herren vereid. Gerichtschemiker Dr. B. ALEXANDER-KATZ, als Vorstand, und Agrikulturchemiker Dr. WILLY MEYER, als stellvertretendem Vorstand, übertragen. Ausserdem sind in dem Institut noch ein Schreiber und ein Diener beschäftigt. Anstalt besitzt ein voll eingerichtetes Laboratorium im eigenen Gebäude und einen Versuchsgarten; sie benutzt zunächst die Güterkomplexe einzelner benachbarter Landwirte zu praktischen Versuchen. Sie ist der Aufsicht eines "Kuratoriums" unterstellt, welches aus dem stellvertretenden Vorsitzenden und zwei Mitgliedern des landw. "Central-Vorstandes" besteht. subventioniert die Versuchs-Station vorläufig auf ein Jahr mit einem jährlichen Zuschuss von 300 Mark, über dessen Verwendung Rechnungsablage nicht zu erfolgen hat. Der Station liegt ob die Untersuchung sämtlicher Dünge- und Futtermittel, Sämereien, landwirtschaftlicher Produkte (namentlich Butter) und Gebrauchsstoffe, nach dem dafür festgesetzten, nur für die Mitglieder der an den "Central-Vorstand" angeschlossenen Vereine gültigen Tarife und nach der vom Verbande Deutscher Versuchs-Stationen vereinbarten Methode.

Die Anstalt ist zugleich durch Beschluss der Generalversammlung des "Vereins Deutscher Grosshändler in Dünge- und Futtermitteln" vom 15. Dezember 1894 zu Berlin zu dessen "Vereins-Laboratorium" ernannt worden. Der genannte Verein "verpflichtet sich, das Vereins-Laboratorium Görlitz thunlichst durch Zuwendung von Analysen zu unterstützen". Das Laboratorium dagegen verpflichtet sich dem Verein bezw. dessen einzelnen Mitgliedern gegenüber, die ihm erteilten Aufträge schnell, zuverlässig, nach den vom Verbande Deutscher Versuchs-Stationen anerkannten Methoden und zu einem vereinbarten Tarife auszuführen, sowohl in technischen als wissenschaftlichen Fragen eingehende Auskunft zu erteilen, sowie Gutachten auszustellen und zwar, soweit es sich um vom Vorstande beantragte Gutachten handelt, gegen ein für jeden Fall zu vereinbarendes Honorar bezw. im An-

schluss an ausgeführte Untersuchungen kostenfrei. Das Laboratorium verpflichtet sich ferner, über Mitteilungen, die vom Verein Deutscher Grosshändler in Dünge- und Futtermittel oder von einzelnen Mitgliedern derselben erfolgen, sowie über Analysenresultate Diskretion zu bewahren.

### Versuchs-Station zu Sobieszyn.

In Sobieszyn bei Iwangrod (Russisch-Polen) besteht seit 1886 eine landwirtschaftliche Versuchs-Station mit agrikulturchemischem Laboratorium, Samenprüfungs- und meteorologischer Station. Auf dem der Anstalt gehörenden Versuchsfelde (mit einem Areal von 18 ha) werden: 1. vergleichende Anbauversuche mit verschiedenen Getreidearten, Hackfrüchten, Futterpflanzen etc. angestellt; 2. die auf dem Versuchsfelde vorher erprobten und als beste befundenen Sorten, mit besonderer Berücksichtigung der Landsorten, in einem besonderen Zuchtgarten mittelst methodischer Zuchtwahl veredelt; 3. Düngungsversuche sowohl im Felde wie in Kulturkästen veranstaltet.

Ausserdem werden mehrjährige vergleichende Anbauversuche in verschiedenen Gegenden von Russisch-Polen mit Getreide und Kartoffeln unter Leitung der Versuchs-Station ausgeführt. Im Gange sind Versuche mit 1. 7 Sorten Winterweizen, 2. 10 Sorten Kartoffeln; für später werden Anbauversuche mit Gerste verschiedenen Ursprungs behufs Erzielung einer guten Braugerste geplant.

Vorstand der landw. Versuchs-Station zu Sobieszyn ist seit 1892 Dr. A. Sempolowski, welcher alljährlich einen Thätigkeitsbericht der Station herausgiebt. Assistent: Dr. J. Ulatowski.

## Versuchs-Station für Flachsbau und Flachsbereitung zu Trautenau.

Im April 1894 wurde an der Ackerbau- und Flachsbereitungsschule zu Trautenau in Böhmen durch den "Verband der österr. Flachs- und Leinen-Interessenten" und unter Beihülfe des k. k. Ackerbau-Ministeriums eine "Versuchs-Station für Flachsbau und Flachsbereitung" gegründet. Der Zweck dieser Anstalt ist: alle Fortschritte auf dem Gebiete des Flachsbaues und der Flachsbereitung zu verfolgen, alle neuen darauf Bezug habenden Verfahren auf ihren wahren Wert zu prüfen, und zwar durch:

 Feststellung der wesentlichen Bedingungen für das sichere Gedeihen der Flachspflanze und ihrer Arten;

b) Ermittelung des zweckmässigsten Verfahrens zur Gewinnung des Samens uud der Flachsfaser;

c) die Durchführung unterschiedlicher Röste;

d) Prüfung neuer Maschinen und Geräte für Flachsbereitung;

e) Bestimmungen der Qualität des Flachses;

f) Untersuchungen, event. Feststellung der Verfälschung des Flachses und seiner Produkte (Samen, Flachs, Gespinnst, Gewebe);

g) Erteilung von Auskünften, Rat und Belehrung in obigen Punkten. Der soeben erschienene erste Jahresbericht führt dieses landwirtschaftlichindustrielle Arbeitsprogramm der Anstalt noch specieller aus; er enthält ausserdem Mitteilungen über die Konstitution, die Gebäude, die Laboratoriums-Einrichtung und über die Thätigkeit der Versuchs-Station im Jahre 1894.

Die Leitung des Instituts ist vorläufig dem Direktor der oben genannten Schule, Herrn Ludwig Langer, dem ein Assistent beigegeben wurde, übertragen worden. Der "Aufsichtsrat" wird aus Mitgliedern des "Verbandes etc." gebildet.

## Das analytische Staats-Laboratorium zu Cape Town (Kap der Guten Hoffnung).

Auch in dem "Schwarzen Erdteil" hat nunmehr das landwirtschaftliche Versuchswesen normal Fuss gefasst.

Im Jahre 1894 wurden die zu Cape Town thätigen drei isolierten Laboratorien mit dem seit 1889 dort bestehenden analytischen Staats-Laboratorium, unter Leitung des Herrn Chas. F. Juritz, M. A., vereinigt. An diesem Laboratorium sind gegenwärtig drei Assistenten als Analytiker und einer für schriftliche Arbeiten beschäftigt.

Der von dem Stationsleiter an die beiden Häuser des Parlaments erstattete Jahresbericht für 1894 umfasst 37 Seiten grossen Formats.

Die Zahl der in Untersuchung gezogenen Gegenstände betrug:

1889: 47, 1890: 122, 1891: 172, 1892: 272, 1893: 353, 1894: 506.

Die 506 Gegenstände von 1894 verteilen sich auf folgende Kategorien:

		3
		Übertrag 454
Milch · · · · · · · · ·	12 <del>4</del>	Krätzesalbe · · · · · 3
Goldquarz · · · · · ·	<b>54</b>	Käse · · · · · · · 3
Butter · · · · · · · ·	47	Mangan-Erze · · · · · 3
Wasser	46	Verschiedene Mineralien · · 3
Bodenarten · · · · · · ·	38	Brot, Rinde, Diamant, "Duit"
Kaffee · · · · · · · ·	38	Kalkstein, Tabak, Pferde-
Wein · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	24	haare, Guano, Braunkohle,
Schwefel · · · · · · · ·	23	Eisen-Erze, Cap-Thee,
Branntwein · · · · · ·	12	Alaun, Desinfektionsmittel,
Pfeffer · · · · · · · · ·	12	Whisky, je 2 · · · · · 28
Schafbäder · · · · · · ·	8	Kupfer - Erz, Schnupftabak,
Kohle · · · · · · · ·	8	Schwefelsäure, Schlacke,
Chemische Dungmittel · · ·	5	Kochsalz, vergifteter Wei-
Blei-Erz · · · · · · ·	4	zen, Graphit, Kalkspat.
Nitrate · · · · · · · ·	4	Mehl, Kreide, gebrannter
Pyrite · · · · · · · ·	4	Kalk, kondensierte Milch,
Colza-Öl · · · · · · · ·	3	je 1 · · · · · · · · 12
Teilsumme	454	Gesamtsumme 506

Unter diesen 506 Eingängen waren 239, welche unter die Verfälschungs-Akte von 1890 fallen. Von diesen Mustern erwiesen sich  $73 - 30^{-0}/_{0}$  als verfälscht!

Zahl de	er Analysen:	Davon verfälscht:
Milch	124	42
Butter	47	8
Kaffee	38	10
Branntwein	10	8
Pfeffer	12	
Käse	3	3
Brot	2	-
Whisky	2	2
Tabak	1	<u> </u>
	239	73

Die Einnahmen des Laboratoriums bestanden in:

Honoraren für Analysen · · · · · · · · · 13 435	Mk.,
Schriftlichen Arbeiten (geschätzt auf) · · · · · 2400	n
Obsorge für das Museum (geschätzt auf) · · · · 1300	"
Photographieen (geschätzt auf) · · · · · · 588	 n
Strafen für Verfälschungen · · · · · · · · 3084	n

Summe . . . . . . 20807 Mk.

Die Ausgaben betrugen:

an	Besoldungen · ·		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	14 345	Mk.,
an	Betriebsaufwand	•	•	•	•	•	•	•	•	٠.	•	٠	٠	٠	3 647	n

Summe • • • • • 17992 Mk.

Bei den Milchanalysen ergab sich, dass die zu Kimberley produzierte unverfälschte Milch in der Regel reicher an Fett ist, als die in England oder in den übrigen Teilen der Kolonie erzeugte;  $6\,^0/_0$  Milchfett sind ein sehr gewöhnliches Vorkommnis; es können daher die meisten Muster von Milch mit 10 oder 12 $\,^0/_0$  Wasser versetzt werden, ohne dass der Betrug gesetzlich strafbar wird.

Als eine ihrer wissenschaftlichen Aufgabe verfolgt das Laboratorium zu Cape Town die systematische Untersuchung der Kolonial-Bodenarten. 1894 gelangten 18 derartige Proben, daneben 20 im Interesse Privater, zur Untersuchung.

Die Anstalt besitzt jetzt ein grosses Laboratorium für die Zwecke der Mineral-Analyse und allgemeinen Arbeiten, mit ganz getrennten Räumen für Boden- und bezw. Futteranalysen. Central gelegen und in alle drei Räume ausgehend, ist der Wage-Raum mit einem Granit-Tische (auf eigener Grundierung zur Vermeidung von Erschütterungen) für die chemischen Wagen. Ein besonderes Zimmer dient der Entwickelung von Schwefelwasserstoff und anderen schädlichen Gasen, andere Räume zur Aufbewahrung von Flaschen, Vorräten, zum Photographieren, für das landw. Museum etc.

## Projekt einer landwirtschaftlichen Versuchs-Station in Ostafrika.

Der Direktor der Usambara Kaffeebau-Gesellschaft, Herr G. MEINECKE, versendet in Verbindung mit einer Reihe von Fachgelehrten, Kennern tropischer Agrikultur, Parlamentariern und Freunden der kolonialen Sache folgenden "Aufruf" zur Gründung einer landw. Versuchs-Station zu Buloajin dem ostafrikanischen Berglande Hande".

"Das Bergland Handel, ein von grossartigen Urwäldern bedecktes, wasserreiches, fruchtbares Gebiet Ostafrikas, ist von deutschen Kaffeeplantagen-Unternehmungen in den letzten Jahren energisch in Angriff genommen worden. Seine geringe Entfernung von der Küste und die durch die Usambara-Eisenbahn zu bewirkende Verbindung mit dem aufblühenden Hafen Tanga sichern seine Zukunft als Plantagengebiet. Aber wie bei allen neu eingeführten Kulturen in tropischen Ländern haben sich Hindernisse und Schwierigkeiten für die Plantagenkultur ergeben, welche nur durch eine systematische Untersuchung der in Betracht kommenden Verhältnisse überwunden werden können. Es wird deshalb beabsichtigt, mit Hülfe der Kaiserlichen Regierung, welche ihre Unterstützung bereitwillig zugesagt hat, der interessierten Gesellschaften und Privaten als gemeinnützige Anstalt eine landwirtschaftliche Versuchs-Station im Centrum des Plantagengebietes anzulegen. welche in engster Fühlung mit den Erwerbsgesellschaften bleiben und die Plantagenwirtschaft des ganzen Bezirks auf eine sichere Grundlage bringen soll. Das Programm einer solchen vorläufig in bescheidenen Verhältnissen zu errichtenden Anlage, für welche bereits ein geeigneter Platz ausgesucht ist, würde umfassen: 1. Meteorologische Station, 2. Topographische Aufnahmen, 3. Anlage eines Laboratoriums für wissenschaftliche Untersuchungen, 4. Anlage eines Versuchsgartens und Herbars.

Wir fordern die Freunde der kolonialen Bewegung, welche für die so wichtigen Plantagen-Kultivationsbestrebungen in unserer aussichtsvollen Kolonie ein wärmeres nationales Interesse haben, auf, uns zu unterstützen.

Jeder Beitrag ist uns willkommen. Ein einmaliger Beitrag eines Stifters von wenigstens 100 Mark berechtigt zum lebenslänglichen, ein jährlicher Mindestbetrag von 3 Mark zum jährlichen Bezug des Jahresberichtes. Über die eingesandten Beträge wird in der Deutschen Kolonialzeitung und im Kolonialen Jahrbuch quittiert. Geldsendungen sind zu richten an die Deutsche Bank, Depositenkasse A, Berlin W., Mauerstr. 29/32, für das Konto Landw. Versuchs-Station Buloa.

Auf den der Usambara Kaffeebau-Gesellschaft, Berlin S.W., Dessauerstrasse 25, mitgeteilten Wunsch wird jedem Interessenten eine Broschüre über den Plan der Anlage zugestellt."

In der vorstehend erwähnten "Broschüre" werden die günstigen klimatischen und Kolonialbedingungen der Provinz Hande", des östlichen Gebirgsriegels von Usambara, des weiteren geschildert und die Errichtung einer Versuchs-Station als für die Kolonialzwecke erstrebenswert begründet. Dazu dienen u. a. Auslassungen des Direktors des botanischen Gartens zu Buitenzorg (Java) in einem Vortrage, worin es heisst:

Von den praktischen Resultaten agrikulturchemischer Untersuchungen hat man in den Kolonien ziemlich hoch gespannte Erwartungen und, wie es scheint, nicht mit Unrecht, hauptsächlich seit man den Schwerpunkt der Untersuchungen nicht mehr ausschliesslich in Boden-, Dünger- und Aschenanalysen sucht, sondern wenigstens ebensoviel Wert legt auf die Heranziehung der Chemie, und voraussichtlich auch der Bakteriologie, zum Zwecke der Verbesserungen in der Bereitung der Produkte. Man denke z. B. nur an unsere noch ganz mangelhafte Kenntnis des Wesens der sog. Fermentation von Thee, Indigo, Kaffee und Kakao.

Welchen grossen Wert man darauf legt, dass Lebens- und Krankheitserscheinungen der tropischen Kulturpflanzen genau untersucht werden, das geht — abgesehen von den neuesten Ausbreitungen unseres Buitenzorger Institutes — sehr deutlich aus der Errichtung der Versuchs-Station hervor, für welche Privatleute auf Java in lobenswertester Weise weder Mühe noch Kosten gespart haben.

Was chemisch-botanische Untersuchungen auf dem ganz anderen Gebiete der Erkenntnis heilkräftiger Pflanzenstoffe lehren können, das zeigen die in unserem eigenen pharmakologischen Laboratorium erzielten Erfolge. Als Vorläufer wahrscheinlich vieler gleichartiger Ergebnisse der pharmakologischen Untersuchung tropischer Pflanzenstoffe darf die Thatsache bezeichnet werden, dass das Alkaloïd Carpain, welches H. Greshoff in der Papaya entdeckt hat, jetzt schon in Europa von befugter Seite in der Behandlung von Herzleiden empfohlen wird.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen im Interesse der Praxis bieten die Kolonien den bedeutenden Vorteil, dass diejenigen Personen, welche direkt oder indirekt Kulturen leiten oder sich damit beschäftigen, Pflanzer und Beamte, in der Regel gebildete Leute sind, was von dem Landbau treibenden Stande in manchen Teilen Europas noch nicht gesagt werden kann. Der erwähnte Vorteil besteht nun darin, dass bei den in Rede stehenden Untersuchungen der wissenschaftliche Arbeiter von praktischer Seite viele nützliche Winke und Mitteilungen erhalten kann, welche für die Bestimmung der Richtung, welche die Untersuchung angeschlagen hat, von grossem Werte sind; so wird "die richtige Fragestelle" erleichtert."

In Buloa würden, dem Programm gemäss, für Kaffee Kulturversuche nach wissenschaftlichem Prinzip angestellt werden, unter verschiedenen Verhältnissen des Bodens, der Lage; über die Wirkung chemischer Dungstoffe auf das Wachstum und die Ertragsfähigkeit namentlich junger Kaffeebäume; den Einfluss der Standweite der Pflanzen, der Tiefgründigkeit des Bodens etc. und andere Fragen, die von den deutschen landw. Versuchs-Stationen bezüglich unserer heimischen Kulturpflanzen mit so grossem Erfolge bearbeitet worden sind, unter Betonung des Zieles: "wie ist es möglich, die Erträge der Kaffeebäume an Qualität und Quantität zu steigern, bei möglichst geringen Produktionskosten?

Für den zu errichtenden Versuchs- und Kulturgarten sind zunächst eine ganze Reihe Pflanzen, welche Genussmittel, Nahrungsmittel, Öl, Gewürze, Fasern, Gerbstoffe, Farbstoffe, Gummi, Arzneipflanzen liefern, ins Auge gefasst. Man beabsichtigt, einen praktischen, in der Kultur der Tropengewächse erfahrenen Gärtner die ersten Anpflanzungen machen zu lassen und

später das Institut denjenigen Gelehrten zu öffnen, welche zur Erreichung besonderer wissenschaftlicher Zwecke nach Ostafrika reisen und, wie man hofft, für die Vorteile, welche ihnen ein solches Institut bietet, gern besondere Untersuchungen unternehmen werden. Für den Fall, dass der Gedanke einen lebhaften Anklang findet, wäre es nicht ausgeschlossen, dass, sobald die Mittel es erlauben, ein besoldeter wissenschaftlicher Vorsteher für die landw. Versuchs-Station ernannt wird.

Das zweifellos sehr zeitgemässe und aussichtsvolle Unternehmen verdient ein kräftiges "Glück auf!", namentlich wenn gehofft werden darf, dass recht bald zur Anstellung eines wissenschaftlich gebildeten Agrikulturchemikers und eines Pflanzenphysiologen vorgeschritten werde. Dass erst hiermit ein wahrhaft fruchtbarer Erfolg angebahnt wird, das lehrt die Geschichte des Deutschen Versuchswesens, wie auch die Anfänge dieser Bethätigung in der tropischen Agrikultur, z. B. die Arbeiten der Versuchsstation Klatten auf Java über die Indigo liefernden Pflanzen als Beleg für diese Überzeugung dienen können.

# Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

Die VIII. Hauptversammlung des Verbandes findet vom 12.—14. September 1895 in Kiel, im oberen Saale der "Reichshallen" (zugleich Hotel Phönix), statt. Es ladet dazu hierdurch ergebenst ein

Tharand, 6. August 1895.

Der Vorstand des Verbandes.

Dr. F. Nobbe, Vorsitzender.

### Programm.

Mittwoch, 11. Septbr., abends 8 Uhr: Gesellige Zusammenkunft im Hotel "Deutscher Kaiser" (Topf's Hotel) am Martinsdamm.

Donnerstag, 12. Septbr., früh 9 Uhr: Sitzung.

Nachmittags 2 Uhr: Gemeinsames Mittagsessen in den "Reichshallen". Nachmittags 5 Uhr: Besichtigung der landw. Versuchs-Station und der Maschinenhalle, Cronshagener Weg No. 3.

Abends: Zusammenkunft (bei gutem Wetter in der Seebadeanstalt, Düsternbrook, sonst in Holst's Hotel am Schlossgarten).

Freitag, 13. Septbr., früh 9 Uhr: Sitzung.

Abends: Zusammenkunft im "Bürgerbräu", Schuhmacherstrasse.

Sonnabend, 14. Septbr., früh 9 Ühr: Sitzung, event. Besichtigung der Kaiserlichen Werft.

Früh 11 Uhr: Fahrt in See und zurück nach Laboe.

Mittags 1 Uhr: Gemeinsames Mittagsessen in Laboe.

Nachmittags 3 Uhr: Fahrt durch den Kaiser Wilhelms-Kanal bis zur Levensauer Brücke. Auf der Rückfahrt: Besuch von Bellevue, Spaziergänge in Düsternbrook.

Sonntag, 15. September: Gemeinsame Fahrt zur Naturforscherversammlung in Lübeck, event. mit Dampfer durch die Ostsee. (Beschluss darüber ist erst in Kiel zu fassen.)

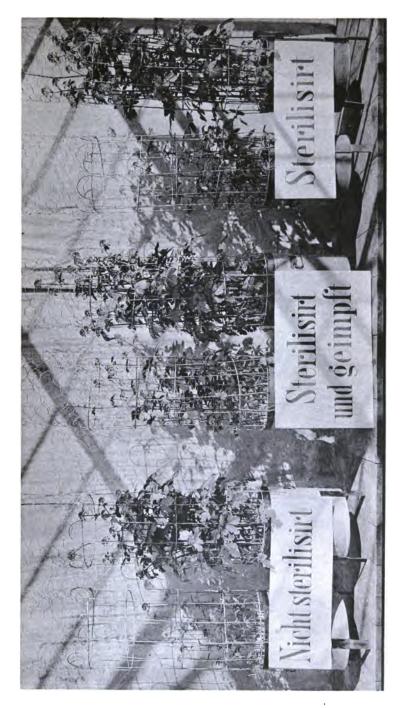
### Tagesordnung.

- Bericht und Rechnungsablage des Vorstandes für das Geschäftsjahr 1894/95.
- Zweite Lesung der Beschlüsse der VII. Hauptversammlung zu Dresden, betreffend:
  - a) Änderung des § 1 der Satzungen (s. Landw. Vers.-Stat. Bd. 45, S. 393);
  - b) Die Wertberechnung der Kohlenhydrate (ebenda S. 358);
  - c) Die Bestimmung des Ammoniak- und Gesamtstickstoffs in den Ammoniaksalzen des Handels und in den ammoniakhaltigen Düngemitteln (ebenda S. 370);
  - d) Die Bestimmung der Phosphorsäure (ebenda S. 366);
  - e) Die Wertbestimmung der Gras- und Nadelholzsamen (ebenda S. 389).
- Bericht über die vom Verbande der Versuchs-Stationen beschlossene gemeinsame Untersuchung der Thomasphosphatmehle auf Citratlöslichkeit.
  - a) Die Ergebnisse der gemeinsamen Untersuchung und die Feststellung der Fehlergrenze der Citratmethode. (Berichterstatter: Geh. Regierungs-Rat Dr. Märcher-Halle a./S.)
  - b) Die Einführung des Verkaufs der Thomasphosphatmehle ausschliesslich nach ihrem Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure, unter Fortfall der Feinmehlgarantie. (Berichterstatter: Geh. Regierungs-Rat Dr. Mircher-Halle a./S.)
  - c) Vorführung eines neuen Rotierapparates für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphatmehl. (Berichterstatter: Prof. Dr. MULLER-Hildesheim.)
  - d) Ist der bisherige Schüttelapparat auch für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure der Thomasphosphatmehle zu gebrauchen? (Berichterstatter: Prof. Dr. Stutzer-Bonn.)
  - e) Besprechung über Feststellung eines Einheitssatzes für Analysengebühren bei Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure der Thomasphosphatmehle. (Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Dr. Marcher-Halle a./S.)
- 4. Bericht über die Bestimmung des Stickstoffs in Futtermitteln nach der Kjeldahl'schen Methode, laut Beschluss der letzten Verbandsversammlung. (Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Märcker-Halle a./S.)
- Bericht über die vom Verbande beschlossene Wiederholung der Kalibestimmung in einem Kainit.
  - a) Der Ausfall der gemeinsamen Untersuchung. (Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Dr. Märcker-Halle a./S.)
  - b) Die Anwendung von Salzsäure zur Lösung des Kalis in Mischdüngern. (Berichterstatter: Dr. Halenke-Speyer.)
- 6. Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksuperphosphaten. (Berichterstatter: Dr. Logss-Pommritz.)
- Besprechung über die Untersuchung der zu Düngungszwecken verwendeten magnesiahaltigen Kalksteine. (Berichterstatter: Hofrat Dr. Kellner-Möckern.)
- 8. Die Prüfung der Qualität der Futtermittel.
  - a) Die Bestimmung des Fettes im Melassenfutter. (Berichterstatter: Prof. Dr. MULLER-Hildesheim.

### 248 Verband landw. Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

- b) Die Prüfung auf Pilzsporen und Bakterien. (Berichterstatter: Prof. Dr. Emmerung-Kiel und Prof. Zopp-Halle a. S.)
- c) Die Prüfung auf Mutterkorn. (Berichterstatter: Prof. Dr. Ulbricht-Dahme.)
- d) Die Prüfung auf Sand. (Berichterstatter: Prof. Dr. Emmerling-Kiel.)
- 9. Der Werth der Kohlenhydrate. Berichterstatter: Prof. Dr. Emmer-Ling-Kiel.)
- Die Wertbestimmung der Zuckerrübensamen. (Berichterstatter: Geh. Hofrat Dr. Nobbe-Tharand.
- 11. Die Methode der mechanischen Bodenuntersuchung. (Berichterstatter: Prof. Dr. Helleregel-Bernburg.)
- 12. Die Unfallversicherung der Assistenten an den Versuchs-Stationen. (Berichterstatter: Dr. Loges-Pommritz.)
- 13. Besprechung über die anzustrebende Berechtigung der Versuchs-Stations-Vorstände als Nahrungsmittelchemiker, sowie über die der Versuchs-Stationen zur Ausbildung von Nahrungsmittelchemikern. (Berichterstatter: Dr. Schulze-Breslau.)

Landw. Versuchs-Stationen. Bd. XLVI.







Erlen
(11 Monate alt)

No. 1 mit Wurzelknöllchen, No. 2 (No. 3 des Textes) ohne solche, beide in stickstofffreiem Sande wachsen



### Über Indigobildung aus Pflanzen der Gattung "Indigofera."

.Von

C. J. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE (Ref.) und P. J. VAN DER VEEN, Versuchs-Station Klatten (Java).

In einem Bericht über Indigo-Untersuchungen¹) teilten wir mit, dass ein Wasserextrakt von Indigofera-Blättern alkalisch reagiert, und wiesen dabei nach, dass mit dem Stoffe, aus dem sich durch Oxydation Indigblau bildet, zugleich Kalk sich auflöst, der bei dem nachfolgenden Oxydationsprozesse mit dem Indigo als kohlensaurer Kalk, phosphorsaurer Kalk und mit dem sog. Indigleim gefällt wird.

Die Alkalität bestimmten wir mit Lackmus als Indikator, zu welchem Zwecke mit einem Glasstäbchen ein oder mehrere Tropfen des Extrakts auf empfindliches rotes Lackmuspapier getupft wurden. Es wurde so viele <sup>1</sup>/<sub>10</sub> norm Säure zugefügt, bis sich kein blauer Ring mehr bildete.

Wegen der Farbe des Extrakts ist es nicht thunlich, mittelst Lackmustinktur direkt zu titrieren.

Als 100 g Laub<sup>2</sup>) des Guatemala-Indigos (Indigofera oligosperma DC.?) während  $7^{1}/_{2}$  Stunden mit 1 l destillierten Wassers sog. fermentiert wurden, erhielten wir, um ein Beispiel zu nennen, aus diesen 100 g 411 mg Indigblau + Indigrot,<sup>3</sup>)

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. Bd. XLIII, S. 401.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Blätter mit den Blattstielen, den jüngsten Stengelteilen und den Blüten und Früchten (Bericht. Landw. Vers.-Stat. S. 414).

<sup>3)</sup> Bei diesen Versuchen betrachten wir als Indigo vorzugsweise das Gemisch dieser beiden Farbstoffe. Das mit dem Indigblau isomere Indigrot hat auch seinen Wert für die Färbereien, und die quantitative Trennung ist durchaus nicht leicht.

während das Filtrat<sup>1</sup>) dieses Indigos mit rotem Lackmus als Indikator von 46 ccm  $^{1}/_{10}$  n. Säure neutralisiert wurde.

Das Extrakt einer Probe Laub von Indigofera tinctoria ergab, in gleicher Weise, jedoch während 8 Stunden maceriert, 177 mg Indigo und erforderte, nach Abfiltrierung dieses Indigos, 50 ccm  $^{1}/_{10}$  n. Säure, um, mit rotem Lackmus als Indikator, neutralisiert zu werden.

Rosolsäure giebt auch alkalische Reaktion, mit Phenolphtalëin jedoch war dieselbe schwach sauer. Bei dem zuerst genannten Beispiele ("Guatemala"-Indigo) erforderte die Neutralisierung mit diesem Indikator 24 ccm ½ n. Lauge und bei dem zweiten Beispiele (Indigofera tinctoria) 12 ccm. Ein gleiches Verhalten zeigen in hohem Masse die Säfte und Sirupe solcher Rohrzuckerfabriken, welche die Rohsäfte mit geringen Kalkmengen, ohne nachherige Kohlensäuresaturation, scheiden. Säfte, welche unbedingt alkalisch sein müssen, geben oft mit Phenolphtalëin eine saure Reaktion, welches Verhalten bis jetzt noch nicht wissenschaftlich erforscht worden ist.

Aus der Fällung von Kalkverbindungen, unter welchen kohlensaurer Kalk, mit dem Indigo, wenn dieser durch die Oxydation des Indigweiss gebildet wird, ergiebt sich, dass man die alkalische Reaktion als die richtige betrachten muss.

Wir fanden also, wie bemerkt, dass bei der Indigobereitung, unter normalen Verhältnissen, in Verbindung mit dem Indigweiss Kalk aufgelöst wird, 2) das Extrakt alkalisch ist und somit das Indigweiss gelöst bleiben kann.

Stellen wir nun die folgende Frage: Was geschieht, wenn anstatt reinen Wassers verdünnte Säuren zur Maceration angewandt werden?

Unsre Untersuchungen zeigen, dass dann gleichfalls eine Substanz gelöst wird, welche durch Oxydation Indigblau giebt, und welche wir als identisch mit dem Indigweiss annehmen müssen. Mit verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure und Schwefelsäure) ist aber die Menge sehr gering und mit verdünnten organischen Säuren (Essigsäure, Citronensäure etc.) allerdings grösser, jedoch bedeutend geringer, als bei normalen Verhältnissen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Das Extrakt zu titrieren, ohne dass vorher der Indigo abgesondert worden ist, ist kaum ausführbar.

<sup>2)</sup> Vergl. Landw. Vers.-Stat. S. 410 unten in unserem Bericht.

Wir fanden beim sog. Fermentieren von 100 g Laub des Guatemala-Indigos während  $7^1/_3$  Stunden, wie gewöhnlich mit 1 l Wasser, 377 mg Indigblau + Indigrot, 1) mit der gleichen Menge  $1^0/_0$  iger Schwefelsäure 24 mg und mit  $1^0/_0$  iger Essigsäure 181 mg. Bei den sauren Extrakten wurde vor der Oxydation mittelst Luft so viel Ammoniak zugefügt, bis die Flüssigkeit alkalisch war. Ohne diesen Zusatz findet die Oxydation um sehr vieles langsamer statt, und die Ausbeute an Indigblau ist etwas geringer. Die Anwendung  $1/_2$ 0/0 iger Schwefelsäure anstatt  $1^0/_0$ 1 iger ergab die gleiche Menge Indigo. Die Differenz zwischen  $1^0/_0$ 1 iger und  $1/_2$ 0/0 iger Essigsäure war gleichfalls unbedeutend.

Ein sehr bedeutender Unterschied wurde mit sehr verdünnter, nämlich  $^{1}/_{50}$  n. Schwefelsäure erhalten. Laub, von welchem aus 100 g mit Wasser in  $7^{1}/_{2}$  Stunden 471 mg Indigblau + Indigrot erhalten wurden, ergab mit  $^{1}/_{50}$  n. Schwefelsäure 330 mg. Dasselbe Laub, mit  $1^{0}/_{0}$  iger Citronensäure ebenfalls  $7^{1}/_{2}$  Stunden macerirt, ergab 231 mg.

Die sauren Extrakte wurden bei diesen Versuchen vor der Oxydation auch wieder alkalisch gemacht, wobei zu bemerken ist, dass, besonders bei Anwendung einer organischen Säure, stärkere Alkalität eine etwas grössere Indigo-Ausbeute giebt, als schwächere, wahrscheinlich weil im letzteren Falle das Indigotinweiss und das Indirubinweiss, 2) neben den übrigen Zersetzungsprodukten des Indikans gebildet, weniger vollständig zu Indigblau und Indigrot oxydiert werden.

Das Extrakt, mit  $^{1}/_{50}$  n. Schwefelsäure erhalten, reagierte etwa neutral. Es enthielt also keine freie Schwefelsäure, was offenbar die Ursache ist, dass viel mehr Indigo, als mit  $^{1}/_{2}$ -oder  $1^{0}/_{0}$  iger Schwefelsäure, erhalten wurde.

 $<sup>^1)</sup>$  Erhalten durch Auswaschung des Indigoniederschlages mit siedender verdünnter Salzsäure  $(0.6\,^0/_0)$ , siedendem Wasser, siedender verdünnter Natronlauge  $(1\,^0/_0)$ , nochmals mit siedendem Wasser und nachherige Trocknung bei  $115-120\,^0$ . Durch das Auswaschen nimmt das Gewicht des Filters ab, wofür eine Korrektion angebracht wird, ebenfalls für die Asche, welche nach der Verbrennung des Filters und des Indigos zurückbleibt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Um kurz zu sein, nennen wir Indirubinweiss den Stoff, aus welchem durch Oxydation Indigrot erhalten wird. Ganz richtig ist es jedoch deswegen nicht, weil Indigrot, so wie wir es erhalten, noch kein absolut reines Indirubin ist.

Indigweiss kann unter normalen Verhältnissen durch Kalk gelöst bleiben. Bei den sauren Extrakten kann dies jedoch nicht mehr der Fall sein, und weil Indigweiss, so wie wir es aus alkalischen Lösungen durch Säuren absondern, sich nicht in verdünnten Säuren oder einer neutralen Flüssigkeit auflöst, so könnte es Zweifel erregen, ob das Indigblau sich bei der Indigobereitung nicht bildet aus einer anderen, durch Oxydation Indigo liefernden Substanz, z. B. aus dem von Bayer gefundenen Indoxyl.

Der frisch ausgepresste Blattsaft giebt, wie wir es in unserm Berichte bereits mitteilten, nach Zusatz von Säure im Kohlensäurestrome einen weissen, flockigen Niederschlag, 1) ähnlich dem Niederschlage des Indigweiss, welchen Säurezusatz in den alkalischen Lösungen dieses Stoffes hervorbringt. oxydiert sich sehr rasch zu Indigblau, auch bei Luftabschluss. offenbar weil er in diesem Falle den Sauerstoff anderen im Safte anwesenden<sup>2</sup>) oder sich bildenden organischen Stoffen entzieht. Durch die Gegenwart dieser Stoffe ist es auch nicht leicht. eine alkalische Lösung desselben darzustellen oder die indigobildende Substanz in eine solche Form zu bringen, dass die Identität mit dem Indigweiss streng wissenschaftlich nachgewiesen werden kann. Aus dem, was wir früher beobachteten. glaubten wir jedoch schliessen zu dürfen,3) dass der fragliche Niederschlag hauptsächlich Indigweiss enthalte, und dass bei der Zersetzung des Indikans durch ein Enzym ebenfalls Indigweiss gebildet werde, die Extrakte von Indigofera-Blättern also gelöstes Indigweiss enthalten.

Was ist nun der Grund, dass ein saures Extrakt der Blätter Indigweiss gelöst enthält, während bei der Zersetzung des Indikans im Blattsaft oft durch Säuren dasselbe sich ausscheidet?

Man ist imstande, sich eine Indigweisslösung künstlich aus Handelsindigo darzustellen, deren Eigenschaften denjenigen

<sup>1)</sup> Im Gegensatze zu den Wahrnehmungen Schuncks (Berl. Berichte 1879, S. 2312) fanden wir, dass auch in der Luftleere aus unzersetztem Indikan Indigweiss sich bildet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Die Braunfärbung des Saftes nach dem Auspressen deutet auf Sauerstoffaufnahme.

<sup>8)</sup> Vergl. wieder unsern Bericht in dieser Zeitschrift.

eines sauren oder neutralen Extraktes ähnlich sind, und mittelst deren man die gestellte Frage beantworten kann. 1)

Die betreffende Lösung kann auf verschiedene Weisen durch Reduktion und weitere Manipulationen aus Handelsindigo bereitet werden. Wir erhielten jedoch die besten Resultate mit der nachfolgenden Methode:

In eine Literflasche von beispielsweise 200 ccm bringt man 1.4 g durch ein feines Haarsieb gesiebtes Pulver von Handelsindigo. Zur Reduktion fügt man 2.8 g trockenes, gepulvertes Calciumhydrat zu und eine Lösung von 2 g Eisensulfat. Man füllt dann die Flasche bis zum Rande mit destilliertem Wasser und schliesst sie mit einem vorher befeuchteten Korkstöpsel auf solche Weise, dass keine Luftblase zurückbleibt.

Da bei eventueller Abkühlung Luft eingesogen werden kann, wird die Flasche ganz unter Wasser gestellt. Es findet genügende Mengung des Inhalts statt, wenn man von Zeit zu Zeit demselben eine drehende Bewegung giebt und die Flasche dann umkehrt.

Bei unserer Laboratoriumtemperatur (+27.5°) ist die Reduktion innerhalb 7 Stunden schon soweit fortgeschritten, dass mit den nachfolgenden Manipulationen angefangen werden kann. In Europa wird dieselbe vielleicht etwa 24 Stunden bei Laboratoriumtemperatur beanspruchen.

Nach Beendigung der Reduktion wird der Stöpsel vorsichtig weggenommen und mittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers die obenstehende Flüssigkeit vorsichtig in eine Kochflasche abgehebert, in welcher sich eine sehr verdünnte Lösung einer organischen Säure oder nur Kohlensäure befindet und aus der jedenfalls die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben worden ist. Nach Umschütteln und bei Anwendung nur von Kohlensäure, nachdem dieses Gas einige Zeit durch die Flüssigkeit geleitet worden ist, wird der unreine Indigweissniederschlag im Kohlensäurestrome (oder auch ohne das) abfiltriert und das Filtrat in einer Kochflasche aufgefangen, in der sich z. B. 30 ccm Chloroform<sup>2</sup>) oder Äther befinden. Das Filtrat wird damit vollkommen ausgeschüttelt und die Chloroform- resp. Äther-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Mit Hilfe dieser Lösung können auch in Europa einige Eigenschaften des Indigweiss, welche für die Indigobereitung wichtig sind, näher untersucht werden.

<sup>2)</sup> Chloroform eignet sich bei der hiesigen Temperatur besser als Äther.

lösung nachher mittelst eines Scheidetrichters oder einer Pipette von der wässerigen Flüssigkeit geschieden. Mittelst eines starken Luftstromes wird dann das Chloroform resp. Äther rasch verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung filtriert. Wenn man das Filtrat, dessen Volum z. B. 20 ccm beträgt, mit Lauge oder kohlensaurem Alkali alkalisch macht, so färbt sich die Flüssigkeit, nach Durchschütteln mit Luft, durch die Bildung von Indigotin dunkelblau. In dieser Flüssigkeit, welche jedoch relativ nicht viel Indigotin enthält, scheidet sich das Blau nur langsam ab, rascher, wenn nach der Oxydation die Flüssigkeit angesäuert wird. Im Falle zur Zersetzung der Indigweiss-Kalklösung Kohlensäure angewandt worden ist, ist die Menge des aus dem Filtrat des Chloroformrückstandes gewonnenen Indigblaus etwas grösser, jedoch auch verhältnismässig nur gering.

Vorausgesetzt, dass bei der Reduktion des Indigos keine andre durch Oxydation Indigblau liefernde Substanz, als Indigweiss, gebildet wird, so muss ein kleiner Teil dieses letzteren Stoffes nicht von der Säure gefällt worden sein und ausserdem in solcher Form sich vorfinden, dass derselbe von Chloroform aufgenommen wird und nicht leicht ohne Zusatz eines Alkalis oxydiert wird.

Wenn man an Stelle des Handelsindigos den Versuch mit reinem Indigotin<sup>1</sup>) macht, so erhält man die betreffende Indigweisslösung nicht, und durch Schütteln des Filtrats mit Chloroform oder Äther wird also kein Indigweiss aufgelöst.

Was ist der Grund, dass im ersteren Falle ein kleiner Teil des Indigweiss gelöst bleibt und im zweiten Falle nicht? Die Antwort zu dieser Frage soll nach unserer Ansicht darin

¹) Wir stellen uns das Indigotin auf folgende Weise dar: feingepulverter Handelsindigo wird mit siedender verdünnter Salzsäure (1.2%), siedendem Wasser, siedender verdünnter Natronlauge (2%) und noch einmal siedendem Wasser so vollständig wie nur möglich ausgewaschen und nach Trocknung im Soxhlet'schen Extraktionsapparate so lange mit Alkohol extrahiert, bis derselbe nur noch blaugefärbt erscheint, was sehr lange Zeit beansprucht. Dann wird in 75% alkohol mit Traubenzucker und Natron (zu 1 l Alkohol 7 g Indigo, 14 g krystallisierte Dextrose und 31.5 ccm mit Natronhydrat gesättigtem Alkohol) bei 60—70% reduziert. Die Lösung des Indigweiss wird abgehebert, im Kohlensäurestrome filtriert, im Filtrat das Indigotin durch Schütteln mit Luft ausgefällt und dasselbe mit verdünnter Salzsäure und Alkohol vollständig ausgewaschen.

gesucht werden, dass Indigweiss, gemischt oder in molekularer Verbindung,¹) mit den Reduktionsprodukten der anderen in Indigo sich vorfindenden Farbstoffe, in erster Linie des mit Alkohol extrahierbaren Indigrots sich anders verhält, als in reinem Zustande oder mit Stoffen gemischt, welche sich indifferent verhalten.

Bei der Indigobereitung aus Blättern der Indigoferas (übrigens auch aus denjenigen des Isatis tinctoria und anderer Indigo liefernden Pflanzen) findet die Spaltung des Indikans bei Luftabschluss statt. Es bilden sich neben Dextrose verschiedene stickstoffhaltige Spaltungsprodukte des Indikans, welche alle gelöst bleiben. Der kleinere Teil wird bei der Oxydation als Indigo ausgeschieden, <sup>2</sup>) und der grössere Teil bleibt auch nach der Oxydation gelöst.

Das Verhältnis, in dem sich diese Zersetzungsprodukte bilden, wechselt bei den Indigoferas je nach der Grösse der Alkalität, der Temperatur etc. Bis zur gewissen Grenze wirkt Erhöhung der Alkalität durch Zusatz einer geringen Menge einer Lauge insofern günstig,3) dass relativ mehr Indigotinand Indirubinweiss gebildet werden. Umgekehrt erzeugt Erniedrigung der Alkalität Indigo mit mehr Indigbraun, und ist das Extrakt sauer, dann wird das Indigbraun sogar überwiegend, wenigstens wenn freie Salzsäure oder Schwefelsäure zugegen sind, welche auch in dieser Hinsicht sich anders verhalten, als die organischen Säuren. Indigweiss könnte in den Blattextrakten und in der aus Handelsindigo gewonnenen Lösung einfach gemischt sein mit den Stoffen, die bei der Oxydation Indigrot, Indigbraun etc. liefern. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass dasselbe mit diesen Stoffen eine lockere Verbindung bildet. Wie dem sei, es löst sich auch ohne Alkalität, und dem Extrakte von Indigofera-Blättern entzieht ebenfalls Ausschütteln mit Chloroform, 4) Äther oder auch Amylalkohol Indigotinweiss, Indirubin-

Über Molekularverbindungen vergl. übrigens Ostwald, Stöchiometrie,
 Aufl., S. 1143.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Die Stoffe, welche neben Indigotin im Indigo sich vorfinden, beschreibt Schunck in "Memoirs of the literary and philosophical society of Manchester", Bd. XIV, p. 198 u. f.

<sup>5)</sup> Es ist dies auch in hohem Masse davon abhängig, von welcher Indigoferaart die Blätter herrühren.

<sup>4)</sup> Dr. v. Romburgh, Agrikulturchemiker zu Buitenzorg, wies zuerst nach, dass Cloroform die Stoffe, aus denen durch Oxydation Indigo gebildet

weiss und andere Stoffe, von denen die Zusammensetzung und Eigenschaften noch fast völlig unbekannt sind.

In beiden Fällen liefert die Chloroform- resp. Ätherlösung bei raschem 1) Verdunsten mittelst eines kräftigen Luftstromes einen Rückstand, der mit Wasser eine fluorescierende, neutral oder schwach sauer reagierende Flüssigkeit giebt, in der das Indigotinweiss, das Indirubinweiss etc. durch Schütteln mit Luft langsam und durch Zusatz von etwas Lauge, kohlensaurem Alkali, Salzsäure oder Schwefelsäure rasch zu Indigotin, Indirubin etc. oxydiert werden.

Beiläufig bemerken wir noch, dass die leichte Oxydation beim Zusatz auch von kohlensaurem Alkali oder einer Mineralsäure zeigt, dass es sich hier keineswegs um Indoxyl handelt.

Die Zusammensetzung des aus der Chloroformlösung erhaltenen Indigos ist von wechselnder Zusammensetzung und der Hauptsache nach demjenigen, welchen man durch direkte Oxydation aus einem Extrakte von Indigo-Blättern erhält, ähnlich. Kalksalze jedoch sind nicht anwesend. Auswaschen mit Salzsäure giebt ein gefärbtes Filtrat, ebenso nachherige Auswaschung mit Lauge, während Extraktion mit Alkohol zeigt, dass auch Indigrot sich vorfindet.

Wenn man eine sehr konzentrierte Lösung des Chloroformrückstandes darstellt und im Kohlensäurestrome verdünnte Schwefelsäure zufügt, so bildet sich ein flockiger Niederschlag, der ganz demjenigen mit Säure im Blattsafte ähnlich ist, auch sehr rasch zu Indigo oxydiert wird und also offenbar Indigweiss ist.

Hiermit ist noch nicht die Thatsache erklärt, dass die Löslichkeitsverhältnisse des Indigweiss durch die Gegenwart des Indirubinweiss etc. modifiziert werden. Ebenso wie Indigblau gern mit Indigbraun, und ohne das nicht, von alkalischen Flüssigkeiten in geringen Mengen gelöst wird, welches Verhalten schon Berzelius

wird, dem Extrakte von Indigoblättern entzieht. Vergl. "Verslag van 's Lands-Plantentuin" 1893, p. 59.

<sup>1)</sup> Wenn man die Lösung in einem offenen Porzellanschälchen sich selbst überlässt, wodurch eine langsame Verdunstung stattfindet, so oxydiert sich bei unserer Laboratoriumtemperatur das Indigweiss schon während des Eindampfens.

konstatiert, 1) und eine alkoholische Lösung des Indigrots Indigblau gelöst enthalten kann, so kann auch dasselbe mit dem Indigweiss und den betreffenden Stoffen, neben welchen es sich löst, stattfinden. Wie man diese Thatsachen erklären soll, lassen wir ausser Betrachtung. Wir wollen nur bemerken, dass auch die weniger leichte Oxydierbarkeit des Indigweiss in der aus Chloroform erhaltenen Flüssigkeit es, wie vorher erwähnt, wahrscheinlich macht, dass eine molekulare Bindung zwischen den genannten Stoffen existiert. Dabei hat das Indigweiss vielleicht eine andere Molekulargrösse. Hinsichtlich der mehr oder weniger leichten Oxydierbarkeit ist inzwischen nicht zu vergessen, dass das präcipitierte Indigweiss ohne vorherige Lösung durch eine alkalische Flüssigkeit sich auch viel langsamer oxydiert, als im entgegengesetzten Falle.

Zum Schluss das Nachfolgende:

Wenn das normale Extrakt von Indigofera-Blättern mit Chloroform ausgeschüttelt wird, so kommt der an dem Indigweiss locker gebundene Kalk<sup>2</sup>) frei. Weil im Extrakte immer Kohlensäure sich vorfindet, die vielleicht durch die grosse Verdünnung den mit dem Indigweiss gelösten Kalk anfangs nicht ausfällte, verursacht jetzt bei einigem Stehen eine Fällung von kohlensaurem Kalke, die sich zum Teile an die Wand des Glases absetzt, und deren Identität leicht zu konstatieren ist.

#### Résumé.

- 1. Ein normales Extrakt von Indigofera-Blättern giebt mit Phenolphtalëin als Indikator eine saure Reaktion, mit Lackmus und Rosolsäure dagegen eine alkalische. Die letztere Reaktion soll als die richtige betrachtet werden.
- 2. Wenn Indigofera-Blätter mit verdünnten Säuren ( $^{1}/_{2}$  bis  $1^{\circ}/_{0}$ ) sog. fermentiert werden, so bildet sich ebenfalls eine Lösung, die bei Einwirkung des Luftsauerstoffs Indigo liefert. Die Menge desselben ist jedoch viel geringer, als sonst, besonders bei Anwendung von Mineralsäuren, welche sich in dieser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vergl. auch die Angaben Donaths und Strassers in "Zeitschrift für angewandte Chemie" 1894, S. 47.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Diese lockere Bindung zeigt sich auch beim Färbereiprozesse. Man nimmt an, dass die Fasern aus der alkalischen Indigweisslösung Indigweiss absorbieren, sich damit verbinden (v. Georgiewice, Der Indigo, S. 49).

Hinsicht anders verhalten, als organische Säuren, wenn diese in äquivalenter Stärke angewandt werden.

- 3. Die Eigenschaften der sub 2. erhaltenen Lösung stimmen überein mit denjenigen einer Lösung, welche man erhalten kann durch Reduktion von Handelsindigo in einer alkalischen Flüssigkeit, Präcipitierung des grösseren Teiles des Indigweiss mittelst einer verdünnten Lösung einer Säure oder Kohlensäure, Ausschütteln mit Chloroform oder Äther, rasches Verdunsten und Ausziehen mit Wasser. Aus reinem Indigotin kann man diese Lösung nicht darstellen.
- 4. Indigotinweiss neben Indirubinweiss und anderen Zersetzungsprodukten des Indikans, aus diesem Stoffe, in wechselndem Verhältnis, bei Luftabschluss, durch Enzymwirkung sich bildend, verhält sich in betreff der Löslichkeit in Wasser und Chloroform und mehr oder weniger leichte Oxydierbarkeit anders, als reines Indigweiss, oder wenn dasselbe mit indifferenten Stoffen gemischt ist. Ein anscheinend ähnliches Verhalten zeigt auch Indigblau, welches, zusammen mit dem sog. Indigbraun, von einer freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit in geringer Menge gelöst wird und neben dem Indigrot auch in Alkohol sich auflöst.
- 5. Das sub 4. Erwähnte erklärt nach unserer Ansicht die Thatsache, dass auch saure Extrakte Indigweiss gelöst enthalten können.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium des landwirtschaftlichen Instituts des norwegischen Staats zu Aas.

Untersuchungen über die Wirkung des Walfisch-Fleischmehls und des Heringsmehls bei der Verfütterung dieser Stoffe besonders für das Milchvieh, nebst Bemerkungen über die Anordnung von Fütterungsversuchen überhaupt.

Von

JOHN SEBELIEN-Aas.

(Hierzu Tafel III-IV.)

Schon seit langen Zeiten hat man in den skandinavischen Ländern die Abfälle der animalischen Produkte, womit das Meer die Bevölkerung längs der Küstenstrecke dieser meerumwundenen Reiche versieht, im Dienste der Landwirtschaft Der norwegische Fischguano geniesst schon längst einen wohlverdienten Ruhm; doch werden auch besonders im westlichen Norwegen, sowie längs der schwedischen Westküste Abfälle der Dorsch- und Heringsfischereien, sowie auch ganze Heringe im grossen Masse als Viehfutter benutzt. Seit einigen Jahren hat man auch die Aufmerksamkeit gerichtet auf die grossen Quantitäten von sowohl proteïn- wie fettreicher Substanz. welche man im Fleisch der Walfische als Nebenprodukt bei den Thrankochereien erhält, und mehrere chemische Fabriken liefern mit gutem Erfolge für Fütterungszwecke sowohl Heringsmehl wie Walfisch-Fleischmehl. Es hat auch nicht an Vorkämpfern sowohl wie an Gegnern dieser nationalen nordischen Futterstoffe gefehlt, und es lässt sich nicht läugnen, dass es für die Landwirtschaft Skandinaviens von nicht zu übersehender Bedeutung sein wird, wenn es die zu importierenden Kraftfütterstoffe vegetabilischen Ursprungs zum grösseren Teil mit einheimischem Proteïn zu ersetzen vermag.

Indem ich bezüglich der über die eventuelle Wirkung dieser seetierischen Kraftfuttermehle ausgeführten Untersuchungen und namentlich die norwegischen Fütterungsversuche mit Walfisch-Fleischmehl von J. Hirsch 1) und die schwedischen Versuche mit Heringspresskuchen von L. F. Nilson 2) und von R. T. Hennings, 3) auf die Besprechungen dieser Versuche und deren Resultate, die ich auf den unten citierten Stellen in Biedermanns Centralblatt für Agrikulturchemie gegeben habe, verweise, erinnere ich daran, dass die genannten Untersuchungen nach meiner Meinung nur in geringerem Grade zur Lösung der gestellten Frage über die Wirkung der genannten Futtermittel auf die Milch- und Butterproduktion geeignet waren.

Wir können nicht umhin, hier die Gelegenheit zu benutzen, auf den nach unserer Meinung irrtümlichen Weg, den man bei der Ausführung der Fütterungsversuche in neueren Zeiten für gewöhnlich einschlägt, hinzuweisen.

Es handelt sich ja fast immer bei Fütterungsversuchen, sowie bei Düngungsversuchen nicht um die Konstatierung einer Wirkung nach der Verfütterung (oder Düngung) mit einer bestimmten Substanz, sondern man muss Sicherheit haben, dass die eintreffende Wirkung in der That durch die vorausgesetzten Prämissen verursacht ist. Es handelt sich mit anderen Worten stets um die Vergleichung der Wirkung einer Substanz mit derjenigen einer anderen Substanz oder um die Vergleichung des Einflusses einer Substanz auf eine Erscheinung mit der entsprechenden Erscheinung, die ohne Einwirkung des betreffenden Faktors, aber unter sonst gleichen Umständen eintrifft.

Bei der Ausführung von Düngungsversuchen hat man sich deshalb auch überall, selbst wo man keine grösseren Forderungen auf exakte Resultate hat, bemüht, den eben genannten fundamentalen Forderungen zur rationellen Basis des Versuches

<sup>1)</sup> Centralblatt für Agrikulturchemie 1888, Bd. XVII, S. 855.

<sup>3) ,, ,, 1890, ,,</sup> XIX, ,, 97.

s) ,, ,, 1890, ,, XIX, ,, 458.

einigermassen Genüge zu thun, indem man einerseits Kontrollparzellen mit dem zu prüfenden Düngemittel als "ungedüngt" anlegt, andererseits die zufälligen Verschiedenheiten des Bodens und die individuellen Verschiedenheiten der Pflanzen durch die Anlage mehrerer unter sich gleichartiger Parzellen zu eliminieren sucht. Durch die Ausbildung der exakten Versuchsmethoden in den deutschen Versuchs-Stationen sind die Forderungen exakter und rationeller Forschung in grösstmöglichem Grade befriedigt worden, und sowohl Wissenschaft wie Landwirtschaft erfreut sich überall durch die hiernach gewonnenen Resultate.

Leider befinden wir uns auf dem Gebiete der Fütterungs-Versuche meistens auf ganz anderer Basis und unsere Kenntnisse von den Wirkungen der Futterstoffe auf die tierische Produktion leidet daher auch an Lagunen, die nicht im Verhältnis zu der quantitativ übermässig reichen Litteratur stehen.

Beim Durchforschen der im Laufe der Zeit angestellten landwirtschaftlichen Fütterungsversuche finden wir, dass dieselben hauptsächlich nach zwei wesentlich verschiedenen Systemen ausgeführt worden sind. Wir bezeichnen diese Versuchssysteme als das Periodensystem und das Gruppensystem.

In den nach dem Periodensystem angeordneten Versuchen vergleicht man die Wirkung der zu verschiedenen Zeiten gegebenen Futtermischungen auf ein und dasselbe Tier oder jedenfalls auf eine Gruppe von Tieren, die zu gleicher Zeit alle gleich gefüttert wurden.

In den nach dem Gruppensystem angeordneten Versuchen beabsichtigt man die Aufstellung mehrerer paralleler und unter sich vollständig vergleichbarer Tiergruppen, wovon die eine als Kontrolle für die in der anderen Gruppe durch die von der ersten Gruppe abweichende Fütterung hervorgebrachte Wirkung dient. Man vergleicht also hier den gleichzeitigen Zustand der beiden vergleichbaren Gruppen.

Am weiten die meisten aus der Litteratur bekannten Fütterungsversuche sind nach dem Periodensystem angeordnet; wir glauben aber, dass dies auf Kosten der Zuverlässigkeit der gewonnenen Resultate geschah, so wie wir es gleich durch Beispiele illustrieren werden.

Freilich sind noch andere Forderungen zu einem praktisch und wissenschaftlich wertvollen Fütterungsversuch zu stellen und dann namentlich mit Bezug auf die Zahl der zu benutzenden Versuchstiere.

Bekanntlich ist man bei allen physiologischen Versuchen und namentlich bei Ernährungsversuchen im hohen Grade von den individuellen Eigenschaften der Versuchsobjekte abhängig. Je kleiner die Anzahl der Versuchstiere ist, um desto mehr Gewicht bekommt die Individualität, und wenn man bedenkt, wie viele der sog. Fütterungsversuche mit nur sehr wenigen Tieren, ja oft sogar nur mit einem einzigen Tiere angestellt sind, wird sogar eine sehr wohlwollende Kritik einräumen, dass den auf diese Weise erzeugten Resultaten keine weitstreckenden Folgen zuzuschreiben sind.

Ebensowenig wie man bei Düngungsversuchen mit einzelnen Pflanzen operiert, sondern pro Parzelle eine grössere Anzahl von Pflanzen erzeugt, so dass man die Individualität einigermassen eliminiert, — ebensowenig geht es natürlich an, wo man Auskunft über die Wirkung eines Futterstoffs unter bestimmten Umständen aber auf eine bestimmte Tierart sucht, mit einzelnen losgerissenen Individuen zu arbeiten, sondern man bildet sich zum Zwecke des Versuches ein "Durchschnittstier" der betreffenden Art, indem man mit Durchschnittszahlen einer so zahlreichen Tiergruppe operiert, dass das einzelne Individuum nur ein verschwindendes Gewicht auf den Durchschnittswert erhält.

Aber selbst ein in solcher Weise aus einer grösseren Anzahl berechnetes "Durchschnittstier" ist nicht als eine unveränderlich konstante Grösse zu betrachten. Während des Versuches schreitet die Zeit vorwärts, und indessen verändert sich das Alter, die Jahreszeit und für Milchvieh besonders die Laktation, — d. i. lauter Faktoren, deren möglicher oder wahrscheinlicher Einfluss nicht zu übersehen ist, so dass das ideelle Durchschnittstier zu zwei Zeitpunkten, die mitunter monatelang voneinander liegen, nicht mehr dasselbe ist. Wenn die Tiergruppe also durch noch einen variierenden Faktor, wie z. B. die Fütterungsweise, beeinflusst worden ist, wird man gestehen, dass es nicht logisch sein kann, ein Durchschnittstier, welches zu einem früheren Zeitpunkte auf eine Weise gefüttert wurde, mit einem Durchschnittstier derselben Tiergruppe, aber zu einem späteren Zeitpunkte und bei anderer Fütterung zu vergleichen.

Es ist dasselbe, als wenn man Düngungsfragen in der Weise lösen wollte, dass man dieselbe Parzelle das eine Jahr

nicht düngt, das andere Jahr düngt und dann die in zwei verschiedenen Jahren erzielten Ernteerträge von dieser Parzelle miteinander vergleicht.

Das Hauptprinzip jeder Vergleichung ist, dass den zu vergleichenden Erscheinungen lauter gemeinschaftliche Bedingungen zu Grunde liegen, mit Ausnahme der einen und einzigsten Bedingung, deren Wirkung Gegenstand der Untersuchung ist.

Es gebührt dem vor vier Jahren verstorbenen Gründer des Versuchswesens auf dem Gebiete der Milchwirtschaft und der landwirtschaftlichen Fütterungslehre in Dänemark, N.J. Fjord, das unzweifelhafte Verdienst, die von ihm geleiteten Versuche streng nach den hier genannten Prinzipien anzuordnen, so dass stets Grössen, die unter sich vollständig vergleichbar waren, zur Vergleichung vorlagen. Hierin liegt die eine der Eigentümlichkeiten der genannten dänischen Versuche, deren Resultate überall unter den praktischen Landwirten der nordischen Länder das vollständigste Vertrauen finden. Während meiner Lehrthätigkeit an den landwirtschaftlichen Staatsinstituten sowohl in Schweden wie in Norwegen habe ich mich stets bemüht, die oben besprochenen, scheinbar so einfachen, aber von den Forschern der grösseren Kulturländer<sup>1</sup>) doch so sehr vernachlässigten

<sup>1)</sup> Wenn ich in den letzten Jahren die Vorzüge des Fjord'schen Versuchssystemes beim Referieren dessen Resultate für Nicht-Skandinavien, z. B. im Centralblatt für Agrikulturchemie, hervorgehoben habe, traf ich oft ein völliges Missverständnis des Prinzipes. Im genannten Centralblatte XVIII, 1889, S. 518 bemerkt z. B. der damalige Redakteur der Zeitschrift, Herr Prof. Fleischer, dass man bei den deutschen Fütterungsversuchen (von G. Kuhn u. a.) den Einfluss, den das Fortschreiten der Laktationsperiode auf den Milchertrag und die Milchbeschaffenheit ausübt, dadurch zu eruieren gesucht hat, dass man die Versuchsreihe durch eine Versuchsperiode beschloss, worin dasselbe Futter wie in der Anfangsperiode des Versuches gereicht wurde. Es sei mir aber erlaubt, mit aller Achtung der hochverdienten Männer der deutschen Wissenschaft, bei dieser Gelegenheit noch einmal darauf aufmerksam zu machen, dass man durchaus nicht berechtigt sein kann, zu schliessen, dass das Tier oder die Tiere in der Anfangs- und der Schlussperiode selbst bei gleicher Fütterungsweise in diesen Perioden miteinander ohne weiteres vergleichbar sind. Denn nicht nur die oben genannten Faktoren, Fortschreiten der Laktationsperiode, Fortschreiten der Zeit überhaupt und damit das Alter der Tiere und die Jahreszeit, beeinflussen den Zustand der Tiere, aber auch die inzwischen liegende Versuchsfütterung kann oft eine ganz ausserordentlich lange andauernde Nachwirkung ausüben. Ob der in der Schlussperiode eintretende veränderte Zustand der Tiere durch den einen oder den anderen der

Prinzipien meines grossen Lehrers hervorzuhalten. Durch den unten zu beschreibenden Fütterungsversuch, der erste, der auf direkte Staatskosten in Norwegen angestellt wurde, haben die norwegischen Behörden das vergleichende Prinzip der nach dem Gruppensystem angeordneten Versuche als massgebend erkannt und hierdurch den Weg für ein rationelles Versuchssystem in diesem Lande gebahnt.

Beim Studieren der vorhandenen Litteratur über Fütterungsversuche finden wir zwar eine relativ geringere Zahl, die sich dem Prinzipe des Gruppensystemes annähern, indem die Versuchstiere in mehreren miteinander zu vergleichenden Gruppen geordnet sind, aber wir sind leider wiederum gezwungen, auf die nicht ausreichende Weise, womit den Forderungen auf Exaktheit in den meisten dieser Versuche Genüge geleistet wird, hinzuweisen. Nur höchst selten, soweit mir bekannt, nicht einmal bei den von einigen amerikanischen Versuchs-Stationen angestellten vergleichenden Fütterungsversuchen. wo man sich doch bestrebt hat, das Gruppensystem aufzunehmen, findet man die Gruppen so zahlreich, dass die zufälligen Abnormitäten der einzelnen Individuen eliminiert werden, und noch seltener findet man die für jeden Versuch notwendigen experimentellen Beweise für die Komparabilität der aufgestellten Gruppen.

Wer mit Fütterungsversuchen arbeitet und bei den Vorbereitungen derselben eine Gruppenbildung der Tiere versucht, wird bald erfahren, wie ausserordentlich schwierig es ist, besonders aus Milchkühen mehrere Gruppen zu bilden, die unter ähnlichen Verhältnissen während längerer Zeit in jeder Beziehung ein ähnliches Durchschnittsverhalten aufweisen.

genannten Umstände verursacht ist, lässt sich durch einen Periodenversuch nicht abmachen.

Übrigens muss ich dieser Darlegung hinzufügen, dass ich natürlich nicht den Wert und die Notwendigkeit des "Periodensystemes" überhaupt verkenne und ich wohl einsehe, dass dasselbe z. B. bei Stoffwechseluntersuchungen mit rein wissenschaftlichem Zweck eine grosse Bedeutung hat, aber bei den meisten ökonomischen Fütterungsversuchen, wo man den Kausalzusammenhang zwischen Futterstoff und quantitativer sowohl wie qualitativer tierischer Produktion sucht, glaube ich, dass man nicht dringend genug eine Veränderung der üblichen Versuchsweise zuraten muss. Cfr. doch die im Schlusse dieser Abhandlung besprochenen Periodenversuche besonders von V. Stein u. a.

Als Resultat der vielen Versuche, die Fjord seinerseits hierüber anstellte, ging jedoch hervor, dass, wenn man eine hinreichend grosse Herde von ca. 100-200 Stück für die Auswahl der Versuchskühe zur Verfügung hat und man hieraus Gruppen von je 10 Kühen bildet, so kann man für gewöhnlich die Gruppen dergemäss gestalten, dass der Durchschnittswert für Lebendgewicht, Alter, Zeit nach der Kalbung, Milchergiebigkeit u. s. w. für jede Gruppe derselbe ist, und wenn diese Gruppen alsdann beide in derselben Weise gefüttert und sonst behandelt werden, wird auch die Produktion an tierischer Substanz, sowohl Lebendgewicht wie Milch und Butter, in den beiden Gruppen parallel verlaufen. Man darf dann schliessen, dass, wenn man in der einen Gruppe eine Veränderung in den Versuchsbedingungen, z. B. eine Futterveränderung, vornimmt und dieselbe von einer Veränderung in der Produktion der anderen Gruppe gegenüber begleitet wird, dann besteht zwischen diesen beiden Veränderungen ein kausaler Zusammenhang.

Wir möchten nicht versäumen, durch das folgende Beispiel, welches wir einer der zahlreichen Versuchsreihen Fjords entnehmen, zu illustrieren, wie verschiedenartig die Resultate ausfallen können, je nachdem man den Versuch nach dem Gruppensystem oder nach dem Periodensystem anordnet.

Bei einer im Winter 1887/88 angestellten Versuchsreihe wurde beabsichtigt, die Wirkung, welche durch den teilweisen Ersatz des Kraftfutters mit Rüben oder Turnips erzielt wird. zu konstatieren.

Im Futter einer aus 10 Kühen bestehenden Versuchsgruppe wurde 1 kg Kraftfutter mit 10 kg Rüben ersetzt. Beim Anfang des Versuches war der tägliche Milchertrag pro 10 Kühe im Mittel von mehreren einzelnen Versuchen 123 kg mit 3.32 % Fett; während der Versuchszeit, wo das veränderte Futter verabreicht wurde, änderte sich die Milchproduktion im Mittel von mehreren und längeren Versuchen auf 105 kg Milch mit 3.18% Fett. Wie in der hierauf folgenden Nachperiode wieder das Rübenfutter wegfiel und man zum selben Futter wie beim Anfang des Versuches zurückkehrte, fiel der durchschnittliche Milchertrag pro 10 Kühe pro Tag weiter auf 91.5 kg Milch, worin 3.22 % Fett.

Als einen gewöhnlichen Periodenversuch betrachtet, wird man nun geneigt sein, hieraus zu schliessen, dass der Ersatz von Kraftfutter mit Wurzelfrucht eine Verminderung des Milchertrages ebenso wie eine Verringerung im prozentischen Fettgehalt der Milch bewirkt hat. Bei Betrachtung der Nachperiode entsteht zwar Zweifel darüber, inwiefern der stattgefundene Niedergang in der Milchmenge vom Rübenfutter herrührt oder ob nicht derselbe auch ohne Futterveränderung nur durch die Zeit hervorgebracht ist. Es lässt sich nämlich denken, dass das weitere Fallen des Milchertrages in der Nachperiode von einer specifischen Nachwirkung des früheren Rübenfutters herrührt. Das Einhalten der Senkung des prozentischen Fettgehaltes beim Zurückkehren zum Anfangsfutter wird man wohl am nächsten so erklären, dass das Rübenfutter in der That den während der Versuchszeit stattfindenden Niedergang im Fettgehalt bewirkte.

Auf ganz anderem und viel sicherem Boden befindet man sich aber, wenn man dieselbe Versuchsreihe in Verbindung mit den gleichzeitig gefütterten Kontrollgruppen als Gruppenversuch deutet.

Neben der genannten Gruppe befand sich nämlich in jedem Einzelversuche eine andere, ebenfalls aus 10 Tieren bestehende Gruppe, deren Parallelismus mit der oben besprochenen Gruppe durch Vergleichung während längerer Zeit konstatiert war und die während der ganzen Dauer des Versuches in unveränderter Weise gefüttert wurde.

Noch mehr instruktiv tritt die Bedeutung des gruppenmässig geordneten Versuches hervor, wenn wir aus dem hier hervorgeholten Beispiel noch eine dritte Parallelgruppe anführen, die ebenfalls aus 10 Tieren bestand und beim Anfang des Versuches mit den beiden anderen Gruppen vollständige Übereinstimmung zeigte, aber welche während der Hauptversuchszeit das Rübenfutter als Zugabe neben dem früheren Futter erhielt.

Im Durchschnitt aus mehreren Einzelversuchen verhielten die drei Gruppen sich wie in der Tabelle I S. 267 angeführt.

Beim Vergleich der untereinander in derselben Vertikalreihe stehenden Zahlenwerte lässt sich aus der mit Rüben als Zugabe zu dem übrigen Futter gefütterten Gruppe III allein für sich, eben wie oben für die Gruppe II, wo das Rübenfutter als Ersatz für Kraftfutter eintrat, annehmen, dass die Rüben wahrscheinlich den Fettgehalt der Milch um ca. 0.15% niedergedrückt haben; auch ist die quantitative Milchproduktion

während der Rübenfütterung gesunken, doch sieht man, dass dieselbe auch nach Rückkehr zum Anfangsfutter ohne Rüben noch weiter sinkt. Ist also diese Verringerung der Milchmenge nur durch die hervorschreitende Zeit bedingt oder durch das Futter? — Im letzteren Falle wird man annehmen müssen, dass die Rübenfütterung eine deprimierende Nachwirkung auf die Milchproduktion auszuüben vermag.

Tabelle I.

Mittel aus der	I. Futter Rübe		Rüben a weiser	als teil-	III. Rüben als Zusatz		
	Milch pro 10 Kühe kg	Fett	Milch kg	Fett  0/0	Milch kg	Fett º/o	
Vorbereitungszeit (gleiches Futter überall) Versuchszeit (gleiches Futter überall)	122 107 93	3.36 3.20 3.18	123 105 91.5	3.33 3.18 3.21	123 115 95.5	3.37 3.22 3.25	

Betrachten wir nun aber vergleichungsweise die zusammengehörenden, in derselben Horizontalreihe der eben mitgeteilten Tabelle stehenden Zahlen, die wirklich miteinander unter sich vergleichbar sind, so ergiebt sich das von dem Obigen ganz verschiedene, aber ohne Zweifel richtigere Resultat, dass ein Ersatz von Kraftfutter mit Rüben nach den in den Versuchen innegehaltenen Verhältnissen (1 Teil Kraftfutter mit 10 Teilen Rüben) keine Veränderung weder in der Milchmenge, noch in deren prozentischem Fettgehalt hervorgebracht hat und dass eine Zugabe von Rüben zum Normalfutter wohl die quantitative Milchproduktion erhöht, aber ohne Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch ist.

Ausser den beiden ausführlich besprochenen Hauptgrundlagen der dänischen Fütterungsversuche, nämlich das Gruppensystem und die grosse Anzahl von Tieren in jeder Gruppe. müssen wir noch die Aufmerksamkeit auf ein drittes Moment hinleiten, welches für die praktische Verallgemeinerung der Resultate von nicht geringerer Wichtigkeit als die beiden anderen ist. nämlich die mehrfache gleichzeitige Wiederholung desselben Versuches an verschiedenen Lokalitäten.

Ebensowenig wie Düngungsversuche selbst bei exakter Ausführung nach denselben Prinzipien und mit derselben Pflanzenart stets dieselben Resultate geben, wenn die betreffende Bodenart und die klimatischen und anderen lokalen Faktoren variieren, ebensowenig darf man erwarten, dass eine Frage über die Wirkung eines Futterstoffes sich durch einen übrigens korrekt ausgeführten vereinzelten Fütterungsversuch allgemein beantworten lässt. Es ist wiederum ein Ausschlag des gleichzeitig praktischen und wissenschaftlichen Blicks Fjords, dass er bei den vielen Aufgaben, die er auf experimentalem Wege zu lösen versuchte, stets eine ganze Reihe von Versuchen nach demselben Plane auf verschiedenen Stationen gleichzeitig in Gang setzte, und jedes seiner Resultate bezieht sich nicht auf einen einzigen Versuch, sondern ist ein Durchschnitt aus mehreren auf verschiedenen Stationen im Lande gewonnenen Resultaten. Hierzu kommt noch eine Wiederholung in mehreren Jahren nacheinander.

Der oben besprochene Fütterungsversuch über die Bedeutung der Rübenfütterung wurde z. B. nach demselben Grundplan auf vier verschiedenen Höfen Dänemarks gleichzeitig ausgeführt, und die oben wiedergegebenen Zahlenwerte sind die Mittelwerte aus den auf jedem Hofe gewonnenen Einzelresultaten. In diesem sowie in manchen anderen Fällen gaben alle die einzelnen Stationen übereinstimmende Resultate, die also einander gegenseitig unterstützen und bestätigen, so dass also die Allgemeingültigkelt des Hauptresultats hierdurch wahrscheinlich gemacht wird. In anderen Fällen werden aber auf verschiedenen Stationen verschiedene Resultate erhalten; das Resultat ist also durch äussere lokale und bei stationär gebundenen Versuchen leicht zu übersehende Faktoren beeinflusst.

Beim Studieren der Versuchsberichte von FJORD und seiner Mitarbeiter und Nachfolger wird man häufige Beispiele beiderlei Fälle erfahren.

Wir haben ziemlich ausführlich bei der Besprechung dieser allgemeinen Prinzipien geweilt, in der Überzeugung, dass man denselben nicht genug Rücksicht tragen kann. Für nordische Leser ist hierin nichts neues; in Dänemark hat das System sich in Jahrzehnten so eingebürgert und so viel Segen gebracht, dass gar keine Rede davon sein kann, dasselbe zu verlassen, und von den anderen nordischen Ländern wird jedenfalls Nor-

wegen, wenn auch langsam, so doch hoffentlich sicher, auf demselben jetzt betretenen Wege weiterschreiten.

Dass auch andere mit Fütterungsversuchen arbeitende Länder der Richtigkeit dieser Erörterungen beistimmen und namentlich Folge leisten möchten, wäre sicherlich zu Gunsten sowohl der Landwirtschaft wie der Wissenschaft.

Indem wir jetzt auf die hier näher zu besprechende Wirkung des Walfisch-Fleischmehls als Futter wieder zurückkehren. machen wir noch die historische Bemerkung, dass dem verstorbenen Molkereiinspektor des norwegischen Staats, Chr. Tobiesen, die Ehre für das Initiativ zu der hier ausgeführten Untersuchung zukommt. Derselbe veranlasste nämlich, dass die Frage: "lässt sich nach der Benutzung von Walfisch-Fleischmehl oder Heringsmehl im Futter für Milchkühe ein ungünstiger Einfluss auf die Qualität der für Export bearbeiteten Butter nachweisen?" dem hiesigen Institute zur experimentalen Prüfung vorgelegt wurde. Nachdem von seiten des Institutes ein Versuchsplan wesentlich nach den beschriebenen Prinzipien ausgearbeitet war, wurde derselbe von den Staatsbehörden genehmigt und von der Nationalversammlung die nötigen Mittel zu seiner Durchführung angewiesen. Es war doch hierbei vorausgesetzt, dass der gruppenmässig geordnete Vergleichungsversuch vorläufig nur auf einer Station, nämlich auf dem mit dem hiesigen Lehrinstitute verknüpften Eigentume, zur Ausführung kommen sollte.

Mit Bezug auf die zu erwartenden Resultate der Untersuchung liess sich a priori nichts sagen. Die zahlreichen Erfahrungen, die man schon in einigen Jahren namentlich in Dänemark gemacht hat, gingen zwar darauf aus, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung der Milch weit weniger von der Zusammensetzung beeinträchtigt wird, als man bisher zu glauben geneigt war, sondern dass auch mehrere derjenigen Butterfehler, welche man früher der Verwendung bestimmter Futtermittel zuschrieb, nicht durch diese verursacht wurden. Wenn nun aber auch die specifische Wirkung der Futterstoffe für gewöhnlich erst in zweiter Linie zu setzen ist, so wäre es doch wohl denkbar, ja geradezu wahrscheinlich, dass solche Futterstoffe. die. wie Walfischsleisch und Heringe, von animalischem Ursprung sind und einen jedenfalls nicht angenehmen Geruch besitzen, einen tieferen Eingriff auf die Milch- und Butterproduktion der gegen allerlei Reize sehr empfindlichen Milchkuh ausüben wollten. Es schien jedenfalls mir nicht unwahrscheinlich, dass die Natur gegen ein solches eigenmächtiges Umwandeln der pflanzenfressenden Kühe in Fleischfresser protestieren würde. Auch kam hierzu der Umstand, dass die Meinungen der sachverständigen Praktiker in ziemlich verschiedenen Richtungen gingen; jedenfalls fehlte es in Norwegen nicht an einsichtsvollen Landwirten, die ernstlich vor der Benutzung der in Rede stehenden tierischen Futtermittel warnten.

Auch schien es unter den mit westnorwegischen Verhältnissen vertrauten Leuten eine bekannte Thatsache zu sein, dass in diesen Gegenden, wo Fischabfälle in hohem Grade zur Fütterung allerlei Haustiere benutzt werden, sämtliche tierische Produkte, Fleisch, Speck, Eier, den Fischgeschmack annehmen.

Um indessen nähere Haltpunkte über die unter den Praktikern herrschenden Meinungen zu erhalten, schickte ich im Monat Februar 1892 bald nach der Anregung der obengenannten Frage eine grössere Anzahl Fragebogen nach allen Gegenden des Reiches zur Beantwortung aus. Die Fragebogen wurden durch die lokalen landwirtschaftlichen Vereine distribuiert und enthielten 14 verschieden formulierte Fragen über die Benutzung sowohl von Walfisch-Fleischmehl wie Heringsmehl, und zwar sowohl als Futter für Milchkühe, als für Schweine, Ochsen, Jungvieh, Hühner u. s. w. Besonders wurden Angaben über die Beobachtungen gewünscht, die mit Bezug auf die Wirkung der genannten Futterstoffe auf die Menge, den Fettgehalt und den Geschmack der Milch, sowie über die Äusserungen der Butterhändler über die aus solcher Milch gewonnene Butter gemacht wurden.

Es ist die hierbei verfolgte statistische Methode ja sehr oft bei mancher Gelegenheit und mit gutem Erfolge benutzt. Nur darf man nicht erwarten, dass in dieser Weise nicht einmal durch ein ausserordentlich reichhaltiges Material die schwebenden Fragen endgültig beantwortet werden können und dass die nach vergleichender Methode auszuführenden exakten Versuche hierdurch überflüssig gemacht werden. Denn höchst selten oder wohl nie sind die durch die beantworteten Fragebogen zum Vorschein kommenden "Erfahrungen" etwas anderes als Gutdünken über bestenfalls systematische Beobachtungen, gegen welche man dieselben Einwendungen wie gegen

alle "Periodenversuche" machen kann — und wie P. WAGNER es in seinem so verdienstvollen Kampfe für die Reformation auf dem Gebiete der Düngungsversuche hervorhebt -, die fehlerhaften Resultate werden nicht richtiger durch ihr massenhaftes Auftreten.

Dagegen lassen sich durch die statistische Methode wertvolle Fingerzeige für weitere Untersuchungen erhalten und neue Fragen können hierdurch geweckt werden.

Eine vollständige Wiedergabe an dieser Stelle von den Details der auf die gestellten Fragen eingelaufenen Beantwortungen wird kaum einen Zweck haben. Wir beschränken uns darauf zu erwähnen, dass, obgleich nur im ganzen 24 der ausgesendeten Fragebogen in einigermassen vollständig beantwortetem Zustande zurückkamen und also nur ein verhältnismässig geringes Material vorliegt, welches durchaus keine Vorstellung giebt von der Ausstreckung, worin die Futtermittel hier zu Lande benutzt werden, es doch auffallend ist, dass sämtliche Beantwortungen im ganzen zu Gunsten der Futterstoffe lauten.

Nur ein einziger Einsender sagt, dass der Geschmack der Milch nach der Fütterung mit Walfisch-Fleischmehl "möglicherweise kaum so fein sei als sonst." In einem anderen Falle wird gesagt, dass die Kühe geneigt sind, einen Abscheu gegen das unangenehm riechende Walfisch-Fleischmehl zu zeigen, so dass sie eine Art "Dressur" fordern, um zum Fressen desselben gebracht zu werden.

Die Molkerei-Aktiengesellschaft zu Christiania teilte mit, dass man dort einen Butterungsversuch mit Rahm nach Walfisch-Fleischmehl angestellt. Es zeigte der Butterungsprozess hierbei durchaus nichts Abnormes. Beim Aufbewahren von Butterproben nach der Fütterung mit Walfisch-Fleischmehl neben Butterproben nach gewöhnlicher Fütterung zeigte sich aber, "dass bei der ersteren der Fischgeschmack eintrat, so dass diese Butter wohl nicht so haltbar wie andere Butter sei." Ob aber bei diesem Versuch alle Kautelen wahrgenommen sind, damit man diesen Schluss wirklich zu ziehen berechtigt sein kann, geht nicht aus der Mitteilung hervor.

Während 17 der eingegangenen Fragebogen sich auf das Walfisch-Fleischmehl bezogen, nahmen nur 7 derselben auf das Heringsfutter Rücksicht, Die Meinungen waren hier betreffs

der Wirkung auf den Fettgehalt der Milch sehr geteilt, indem einige meinen, dass die Milch nach dem Heringsfutter fetter werde, andere dagegen, dass sie hierdurch magerer würde. Ein Abgeschmack der Milch war von keinem der Einsender beobachtet worden.

Mehrere der Einsender haben diese Futterstoffe auch bei anderen Haustieren, wie Ochsen, Jungvieh, Schweinen, Schafen und Hühnern, und zwar mit günstigem Resultate benutzt.

Bei der Vorbereitung unseres eigenen Versuches wurde anfangs der Wunsch gehegt, sowohl die Wirkung des Walfisch-Fleischmehls wie die des Heringsmehls gleichzeitig zu untersuchen. Vom Direktor des landwirtschaftlichen Instituts wurden zu diesem Zwecke anfangs 18 Kühe zu näherer Gruppierung überlassen. Um den Stimmen derjenigen, die eine so grosse Zahl wie 10 Tiere pro Gruppe als übermässig gross betrachten, Rücksicht zu tragen, bestrebten wir uns, die gegebenen 18 Tiere auf drei Gruppen, also mit 6 Tieren pro Gruppe, zu verteilen, so dass der Durchschnittswert vom Lebendgewicht der Kühe, von der Zahl der Tage nach dem letzten Kalben, sowie von der täglich produzierten Milchmenge und deren prozentischem Fettgehalt für alle drei Gruppen durch längere Zeit möglichst genau übereinstimmte.

Bei der Arbeit hiermit zeigte es sich indessen sehr schwierig, einen zuverlässigen Parallelismus zwischen den drei Gruppen herzustellen, ohne dass wir jedoch in diesem Falle mit Bestimmtheit aussprechen können, inwiefern die Schwierigkeiten gerade in der für einen konstanten Durchschnittswert einer Gruppe geringen Zahl der konstituierenden Individuen lagen oder ob dieselben vielleicht eher darin begründet waren, dass die 18 Exemplare, welche vorgelegt waren, unter sich besonders mit Bezug auf die vorgeschrittene Laktation so sehr differierten, dass der Durchschnittswert einer Gruppe aus diesem Grunde von dem einzelnen Individuum stärker beeinflusst wurde, als wenn die Kühe mehr ähnlich untereinander gewesen wären. Jedenfalls musste man bei einer Verteilung der 18 Kühe auf drei Gruppen darauf vorbereitet sein, dass, wenn auch diese Gruppen im Anfang des Versuches eine scheinbare gegenseitige Übereinstimmung zeigen möchten, die letztere nach einiger Zeit, wenn eine größere Anzahl der Kühe ihre Milchproduktion verminderte oder gänzlich einstellte, mit aller Wahrscheinlickheit aufhören würde.

Es wurde daher im Anfang des Monats Dezember eine neue Auswahl der Kühe vorgenommen, und zwar so. dass 10 Stück auf jede Gruppe kamen. Gleichzeitig wurde man leider aus praktischen lokalen Gründen gezwungen, den Apparat auf zwei Gruppen zu reduzieren, so dass die folgende Untersuchung sich hauptsächlich auf die Wirkung des einen der beiden in Frage stehenden Futterstoffe, nämlich des Walfisch-Fleischmehls, beschränken musste.

In der Tabelle II (S. 274) teilen wir die Gruppierung der Kühe mit, so wie dieselbe am 9. Dezember vorgenommen wurde. Man sieht hieraus die ausserordentlich hübsche gegenseitige Übereinstimmung, die eine "Durchschnittskuh" jeder der beiden Gruppen zeigte, und zwar sowohl mit Bezug auf das lebende Gewicht, die Zahl der Tage nach dem letzten Kalben und die quantitative Milchproduktion. Mit Rücksicht auf die Beschaffenheit der Milch ergaben die weiteren Untersuchungen, dass die Gruppe B durchschnittlich eine um ca. 0.1% fettreichere Milch als die Gruppe A liefert.

Der Versuch zerfällt in drei Zeitabschnitte:

- 1. Die Vorbereitungszeit vom 9. Dezember 1893 bis zum Während dieser Zeit wurden beide 10. Januar 1894. Gruppen gleich gefüttert.
- 2. Die Hauptversuchszeit vom 10. Januar 1894 bis zum 1. März 1894. In dieser Zeit wurde die Gruppe B mit Walfisch-Fleischmehl gefüttert.
- 3. Die Nachperiode vom 1. März 1894 bis 21. März 1894. Es wurden wiederum beide Kühe gleich gefüttert.

Die genaue Zusammensetzung der Futtermischungen in diesen Zeitabschnitten und deren zehntägigen Unterabteilungen wurden vom Direktor des hiesigen landwirtschaftlichen Instituts bestimmt und weichen (in der Gruppe A) möglichst wenig ab von den am Eigentume des Instituts normalen Verhältnissen.

In den Tabellen III-VII (S. 275-280) haben wir die für die verschiedenen Perioden gegebenen Futtermengen angeführt nebst den von uns berechneten Gehalten der einzelnen Nahrungsbestandteile. Wir haben hierbei die in E. v. Wolffs bekannten Tabellen vorkommenden Durchschnittswerte für den prozentischen Gehalt an organischer Substanz, sowie an ver-

Tabelle II. Verteilung der Kühe auf Gruppen am 9. Dezember 1893.

	_														
Durel pre		70	4	65	ဗ္ဗ	307	235	151	115	100	175		No.		
Durchschnitt pro Kuh	Summa	13	3	3	Telemark	Kreuzung	3	3	3	3	Ayrshire		Rasse		
418	4180	376	376	388	375	423	446	450	440	480	426	d	Lebend- gewicht am 5. Dez. 1893		
		23.	6. (	27. N	22.	1. (	31.	12.	12. (	18.	9. (		<del>Q</del>	<b>*</b>	
	1	"	6. Oktober	27. November	3	1. Oktober	August	3	12. Oktober	Juni	9. Oktober		Gekalbt 1893		ŀ
65.1	651	43	60	<b>∞</b>	44	65	96	54	54	170	57		Tage nach dem Kal- ben		
77.7	776.6	72.3	79.4	83.3	102.0	85.3	59.8	77.3	76.8	70.1	70.3	, de	Milch vom 5. Dezbr. sbends bis 9. Dezbr. morgens		
1	1	22	9	6	10	427	188	171	74	202	87		No.		-
I	ı	"	3	3	Telemark	Kreuzung	3	3	3	3	Ayrshire		Rasse		
417.6	4176	393	368	350	337	461	503	421	430	452	461	ď	Lebend- gewicht am 5. Dez. 1893		
		31.	21.	င္ဟာ	29.	10. 8	11.	22.	21.	5.	27. Juni			В	
1	I	31. August	21. Oktober	3. November	29. Oktober	10. September	11. Oktober	22. September	21. November	<ol><li>0ktober</li></ol>	Juni		Gekalbt 1893		
65.6	656	96	40	32	37	86	55	74	14	61	161		Tage nach dem Kal- ben		
77.81	773.1	57.1	79.8	90.9	84.2	68.1	67.3	80.8	106.3	50.3	88.3 3	ð	Milch vom 5. Dezbr. sbends bis 9. Dezbr. morgens		

Gemeinschaftliches tägliches Futter der beiden Gruppen pro 10 Kühe vom 9. Dezember bis 10. Januar.

		7	A				<b>8</b>	,
	Or- ganische Substanz º/0	Ver- dauliches Proteïn	Ver- dauliches Kohle- hydrat 0/0	Ver- dauliches Fett	Or- ganische Substanz kg	Ver- dauliches Proteïn kg	Ver- dauliches Kohle- hydrat kg	Ver- dauliches Fett
80 kg Turnips	7.31)	1.11)	5.31)	0.11)	8.8	0.88	4.24	60:0
90 "Strohhäcksel	81.71)	1.41)	17.01)	$0.6^{1}$ )	73.5	1.26	15.30	0.54
40 " Heu	79.51)	5.41)	25.71)	1.01)	31.8	2.16	10.28	0.40
10 " Rapskuchenmehl	83.4	25.2	22.4	8.2	8.	2.52	2.24	0.82
10 " Leinkuchenmehl	82.8	19.5	33.0	8.2	8.9	1.95	3.30	0.82
10 " Malzkeime	83.5	19.1	37.7	0.5	8.4	1.91	3.77	0.05
	P4	pro 10 Kühe å 410 kg = pro 500 kg Lebendgewicht ==	pro 10 Kühe à 410 kg = 500 kg Lebendgewicht =	0 kg = vicht =	136.1 16.3	10.68	39.13 5.88	0.32

Verhältnis: Nh: Nfrei 1:5.2.

1) Nach E. v. Wolffer Tabellen.

1) Durch direkte Bestimmung gefunden:  $88.9^{\circ}/_{0}$  organische Trockensubstanz,  $44.81^{\circ}/_{0}$  verdauliches Prote'in,  $28.8^{\circ}/_{0}$  Ätherextrakt, welches, unter Voraussetzung des Verdauungskoefficienten zu  $80^{\circ}/_{0}$ , einen Gehalt von  $28.04^{\circ}/_{0}$  verdauliches Fett giebt.

Tabelle IV. tägliches Futter pro IO Kühe vom IO. bis zum 30. Januar.

2.24       0.82       10 ", Rapskuchenmehl	pro 10 Kühe à 409 kg = 127.9 1 pro 500 kg Lebendgewicht = 15.6
2.24     0.82     10 ,, Rapskuchenmehl 8.3     2.52     2.24       3.30     0.82     10 ,, Leinkuchenmehl 8.3     1.95     3.30       3.77     0.05     10 ,, Malzkeime 8.3     1.91     3.77       5 ,, Walflisch-Fleischmehl	Ī
2.24     0.82     10 , Rapskuchenmehl 8.3     2.52     2.24       3.30     0.82     10 , Leinkuchenmehl 8.3     1.95     3.30       3.77     0.05     10 , Malzkeime 8.3     1.91     3.77	
2.24 0.82 10 , Rapskuchenmehl 8.3 2.52 2.24 3.30 0.82 10 , Leinkuchenmehl 8.3 1.95 3.30	10 , Malzkeime 8.3
2.24 0.82 10 ,, Rapskuchenmehl 8.3 2.52 2.24	" Leinkuchenmehl
	10 " Rapskuchenmehl 8.3
10.28 0.40 40 Hen	" Heu
80 ,, Strohhäcksel 65.4 1.12 13.60	" Strohhäcksel
4.24 0.09 80 kg Turnips 5.8 0.88 4.24	kg Turnips
kg kg kg kg kg kg	Kg.
Verdauliches Kohlehydrat Verdauliches Fett  Organische Substanz  Verdauliches Proteïn  Verdauliches Kohlehydrat  Verdauliches Fett	Organische Substanz
₩	

Tabelle V. tägliches Futter pro 10 Kühe vom 30. Januar bis zum 19. Februar.

A						В				
	anstanga S	Verdauliches mistore	Verdanliches Kohlehydrat	Verdauliches Fett			Organische Substanz	Verdauliches mïstor¶ ≅	Verdauliches ▼ Verdauliches	verdauliches Fett
80 kg Turnips	5.8	0.88	4.24	60.0	80 kg	kg Turnips	5.8	0.88	4.24	0.09
80 " Strohhäcksel	65.4	1.12	13.60	0.48	. 08	Strohhäcksel	65.4	1.12	13.60	0.48
40 " Heu	31.8	2.16	10.28	0.40	40	Hen	31.8	2.16	10.28	0.40
	80.0	2.55	2.24	0.82	7.5 "	Rapskuchenmehl	6.2	1.91	1.68	0.61
	8.3	1.95	3.30	0.82	7.5 ,,	Leinkuchenmehl	6.2	1.46	2.47	0.61
10 " Malzkeime	8.3	1.91	3.77	0.85	10 "	Malzkeime	83	1.91	3.77	0.05
1	I	ı	1	I	10 "	Walfisch-Fleischmehl	9.0	4.42	1	2.30
pro 10 Kühe à 412 kg =	127.9	10.57	37.43	2.66	pro	pro 10 Kühe å 406 kg	132.7	13.86	36.04	4.54
pro 500 kg Lebendgewicht ==	15.5	1.28	4.54	0.32	pro 50	pro 500 kg Lebendgewicht =	16.3	1.70	4.45	0.56

Tabelle VI. tägliches Futter pro 10 Kühe vom 19. Februar bis zum 21. März.

278							JOH	# 31	EREIAI				
Nh : Nfrei — 1:4.7.	pro 500 kg Lebendgewicht	pro 10 Kühe à 423 kg 🕳	I	7.5 " Malzkeime	7.5 " Leinkuchenmehl	5 ,, Rapskuchenmehl	40 ,, Heu	55 ,, Strohhäcksel	80 kg Turnips			A	
_ 	11.7	99.0	1	6.2	6.2	4.1	31.8	44.9	51 00	kg	Organische Substanz		
4.7.	0.95	7.99	1	1.45	1.46	1.27	2.16	0.77	0.88	kg	Verdauliches Proteïn		
_	3. 56	80.29	J	2.83	2.47	1.12	10.28	9.85	4.24	kg	Verdauliches Kohlehydrat		
_	0.22	1.88	I	0.04	0.61	0.41	0.40	0.88	0.09	kg	Verdauliches Fett		
Nh: Nfrei - 1:8.8.	pro 500 kg Lebendgewicht 🚥	pro 10 Kühe à 417 kg -	15 " Walfisch-Fleischmehl	i	2.5 ,, Leinkuchenmehl	2.5 ,, Rapskuchenmehl	40 " Heu	55 "Strohhäcksel	80 kg Turnips			В	
<b>-</b> 1: 8.:	12.0	100.0	13.5	١	2.1	2.1	81.8	44.9	5.8	kg	Organische Substanz		
	1.89	11.56	6.63	ı	0.49	0.63	2.16	0.77	0.88	kg	Verdauliches Proteïn		
_	3.08	25.25	ı	1	0.82	0.56	10.28	9.35	4 24	kg	Verdauliches Kohlehydrat		
	0.57	4.69	8.45	i	0 21	0.21	0.40	0.88	0.09	kg	Verdauliches Fett		

daulichen Nahrungsbestandteilen in Turnips, Stroh von Hafer und Heu guter Qualität benutzt, während die benutzten Kraftfutterstoffe in dem hiesigen Laboratorium zwecks vorliegender Untersuchung analysiert wurden.

Die hierbei in gewöhnlicher Weise gefundenen Werte für prozentischen Gehalt an Rohprotein, Ätherextrakt und stickstofffreien Extraktivstoffen wurden mit den von E. v. Wolff angegebenen Verdauungskoefficienten für den betreffenden Bestandteil multipliziert und die so gewonnenen Produkte als verdauliche Bestandteile in der Tabelle aufgeführt.

Bei Rapskuchenmehl, Leinkuchenmehl und Walfisch-Fleischmehl wurde ausserdem die Menge der verdaulichen stickstoffhaltigen Bestandteile in vielen nach Stutzers Methode ausgeführten künstlichen Digestionsversuchen bestimmt. wurde erhalten:

			Verdaulic	hes Rohproteïn
	Total- stickstoff	Rohproteïn	gefunden	nach E. v. Wolffs Koeffiz. berechnet
	°/o	°/o	°/o	°/o
Rapskuchenmehl .	. 4.98	31.12	26.81	25.21
Leinkuchenmehl .	. 3.63	22.69	20.25	19.51
Walfisch-Fleischmeh	1 8.40	52.50	44.31	_

Für die beiden vegetabilischen Kraftfuttermehle finden wir eine gute Übereinstimmung zwischen den von uns gefundenen Verdauungskoefficienten und den in v. Wolffs Tabellen befindlichen.

der Tabelle III (S. 275), dass das sieht aus Futter während der Vorbereitungszeit, wo beide Gruppen dasselbe gemeinschaftliche Futter genossen, die Zusammensetzung ziemlich innerhalb der von Kühne in seinem Werke "Die zweckmässigste Ernährung des Rindviehs" angegebenen Grenzen hatte, nämlich pro 500 kg Körpergewicht 10-16 kg organische Substanz, 1-1.35 kg verdauliches Protein, 6.25-7.5 kg verdauliche Kohlehydrate, 0.20-0.35 kg verdauliches Fett und Nh : Nfrei = 1:5 bis 1:7.

In den späteren Perioden nahm die Menge der verdaulichen Kohlehydrate sehr ab, sowie überhaupt die Menge der einzelnen Bestandteile, insbesondere nach der grossen Einschränkung in der Strohgabe am 19. Februar, etwas gering zu heissen ist. Hiervon ausgenommen ist doch die grosse Fettquantität im Futter der B-Kühe, die sogar die Maximalgrenze der Kühn'schen

Normen überschreitet. Das Verhältnis zwischen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Bestandteilen ist überhaupt etwas eng zu nennen, wird aber für die B-Gruppe durch den grossen Proteïnreichtum des Walfisch-Fleischmehls äusserlich verengt.

Die Untersuchung der produzierten Milch umfasste sowohl die Milchmenge wie deren prozentischen Gehalt, namentlich an Fett.

Tabelle VII.

Gemeinschaftliches Futter der beiden Gruppen pro 10 Kühe

vom 1. bis zum 21. März.

		Αw	nd B	
	Or- ganische Substanz	Ver- dauliches Proteïn	Ver- dauliches Kohle- hydrat	Ver- dauliches Fett
	kg	kg	kg	kg
80 kg Turnips	5.8 44.9 31.8 4 1 6.2 6.2	0.88 0.77 2.16 1.27 1.46 1.45	4.24 9.35 10.28 1.12 2.47 2.83	0.09 0.33 0.40 0.41 0.61 0.04
pro 10 Kühe à 415 kg — pro 500 kg Lebendgewicht —	99.0 11.9	7.99 0.96	30.29 3.65	1.88 0.23

Nh : N frei = 1.47.

Bei jeder Melkung wurde die Milch von jeder Gruppe für sich gesammelt und gewogen. Ausserdem wurde die Milch der einzelnen Kühe gewogen. Beim Vergleich der Milchmenge der Gruppe mit der Summe der von den einzelnen Kühen derselben Gruppe produzierten Milchmengen kommt gewöhnlich eine Abweichung zum Vorschein, die in einzelnen Fällen ca. 5 kg pro Melkung betragen kann. Dies kommt natürlich daher, dass bei der Summierung der von den einzelnen Kühen gemolkenen Mengen auch die hier gemachten Wägungsfehler summiert werden.

Da nun aber bei der Probemelkung nur mit einer Genauigkeit von 0.5 kg gewogen wurde, wird der Totalfehler für 10 Kühe in ungünstigen Fällen auf 5.0 kg steigen können. Bei solchen Abweichungen haben wir daher keinen Zweifel gehabt, das Gewicht der direkt gewogenen Gesamtmilch der Gruppen als das richtigste zu betrachten und diesen Wert haben wir daher auch bei der Berechnung der in Tabelle VIII (S. 282) aufgeführten Zahlenwerte für die zehntägigen Milchmengen der Gruppen benutzt.

Aus der gesammelten und gründlich gemischten Gruppenmilch wurde nach jeder Melkung eine mit der ganzen Menge proportionale Quantität (1 ccm pro kg) ausgenommen und in eine der betreffenden Gruppe angehörigen, mit etwas Kaliumbichromat versehene Flaschen gegeben. Nachdem man in dieser Weise in 10 Tagen für jede Gruppe eine Durchschnittsprobe gesammelt hatte, wurden hiervon gewichtsanalytische Fettbestimmungen gewöhnlich doppelt ausgeführt. Die hierbei benutzte Methode haben wir am anderem Orte 1) ausführlich beschrieben. Der Mittelwert der unter sich vollständig übereinstimmenden Resultate der Doppelbestimmungen ist in der Tabelle VIII (S. 282) aufgeführt.

Betrachten wir die Tabelle VIII, so zeigt dieselbe uns erstens, dass die gegenseitige Übereinstimmung in der Milchergiebigkeit, welche die beiden Gruppen bei deren Bildung erwiesen, sich durch die ganze Vorbereitungszeit von mehr als 1 Monat Dauer hielt, solange die gemeinschaftliche Fütterung dauerte. Wie schon früher genannt, war dagegen der prozentische Fettgehalt der Milch der B-Gruppe während dieser ganzen Zeit etwas grösser als derjenige der A-Gruppe. Es war also auch die totale Milchfettproduktion der B-Gruppe etwas grösser als diejenige der A-Gruppe. Dieses gegenseitige Verhalten der beiden Gruppen zeigte sich in allen einzelnen zehntägigen Perioden; für die ganze Vorbereitungszeit vom 9. Dezember bis zum 11. Januar unter eins genommen, erhält man:

	A	В	$\mathbf{A}:\mathbf{B}$
Milchmenge	2987.0 kg	2992.0 kg	100:100.2
Fettmenge	100.24 "	105.07 "	100:104.8
Fett in der Milch	3.36 %	3.51 0/2	

Diese Übereinstimmung berechtigt zu dem Schlusssatze, dass die beiden Gruppen auch in den nächsten Perioden dieselbe gegenseitige Übereinstimmung bewahrt hätten, wenn sie in derselben Weise behandelt wären. Beim Beginn der Fütterung mit Walfisch-Fleischmehl wurde das letztere zuerst während zwei zehntägigen Perioden der B-Gruppe als Zuschuss in einer

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1893, XVIII, No. 93.

Tabelle VIII. Die Milchmenge und der Fettgehalt der Milch pro 10 Kühe.

		John Sebelle	N:		
Milch. In diese	Nachperioden $\Big\{$	Haupt- versuchs- perioden	$egin{array}{c} old Vor- \ old bereitungs- \ old perioden \end{array} egin{array}{c} old \end{array}$		
In dieser Periode war die Kuh No. 235 der Gruppe A während mehrerer Tage krank und lieferte nur wenig. In diesen Tagen wurde deshalb nur die Milch von den übrigen 9 Kühen der Gruppe gesammelt und deren Menge	1. März bis 11. März 11. " " 21. "	10. Januar bis 20. Januar 20. "30. " 30. "9 Februar 9. Februar "19. " 19. ", 1. März	9. Dezember bis 19. Dezember 19. " 29. " 29. " 8. Januar 1) 3. Januar " 10. " 2)		
5 der Gruppe filch von den	731.0 3.49 691.5 3.65	833.5 3.36 825.8 3.38 802.5 3.40 806.5 3.43 712.0 3.64	943.5 3.35 903.5 3.32 887.0 3.37 692.0 3.41	$\begin{array}{c c} \text{Milch} & \text{Fett} \\ \textbf{kg} & \text{0}/_{0} \end{array}$	<b>A</b>
A währ übrigen	25.54 25.28	28 05 27.94 27.28 27.70 25.92	31.63 30.16 29.89 23.58	Fett kg	
end meh 9 Kühei	733.5 712.0	883.5 899.0 862.5 858.0 770.5	942.0 908.5 888.0 687.5	Milch kg	
rerer I n der G	3.54 3.74	3.58 3.50 3.51 3.40 3.51	3.49 3.54 3.50 3.51	Fett %	В
ruppe kr	25.95 26.65	31.63 31.46 30.27 29.17 27.04	32.92 32.13 31.08 24.13	Fett kg	
ank und liefe resammelt un	100 : 100.3 100 : 103.0	100:106.9 100:109.0 100:107.5 100:106.4 100:108.2	100: 99.8 100:100.5 100:100.1 100:99.4	für die Milchmenge	Verhältniszahlen A : B
rte nur wenig d deren Menge	100:101.2 100:105.4	100:112.8 100:112.6 100:111.0 100:105.4 100:104.3	100:104.1 100:106.5 100:104.0 100:102.3	für die Fettmenge	ltniszahlen A : B

mit 10/9 multipliziert. лансп. In clesen I agen wurde desnald nur die milch von den übrigen 9 Kühen der Gruppe gesammelt und deren Menge

gingen noch mehrere Tage mit der gemeinschaftlichen Fütterung hin, so dass eine dreitägige Zwischenperiode entstand. sammengerechnet. Dieselbe ist mit der vorhergehenden fünftägigen Periode zu einer achttägigen Periode vom 3. bis zum 11. Januar zu-2) Der Beginn der Fütterung mit Walfisch-Fleischmehl war eigentlich zum 8. Januar abends gesetzt. Indessen

Menge von 0.5 kg pro Tier und Tag zu dem für beide Gruppen in diesen Perioden gemeinschaftlichen Futter gegeben.

Aus Tabelle VIII sieht man, dass die Milchproduktion der B-Gruppe im Verhältnis zu derjenigen der A-Gruppe sich deutlich vergrösserte, während der Unterschied im prozentischen Fettgehalte der Milch nicht merkbar von dem bei gleicher Fütterung in den vorigen Perioden bestehenden Unterschiede Für die ganze Zeit vom 10. Januar abends bis 30. Januar morgens, wo die genannte Fütterungsweise angewandt wurde, hat man:

	A	В	A : B
Milchmenge	1659.0 kg	1782.5 kg	100:107.4
Fettmenge	55.99 "	63.09 "	100 : 112.7
Fett in der Milch .	3.37 %	$3.48^{\circ}$	-

Nach Verlauf dieser 20 Tage hat also 0.5 kg Walfisch-Fleischmehl pro Tag und Kopf 7.2% mehr Milch und 7.9% mehr Milchfett produziert, als die ohne Walfisch-Fleischmehl, aber sonst ebenso gefütterten Kühe.

In den nächsten 20 Tagen wurde die Gabe von Walfisch-Fleischmehl für die Kühe der B-Gruppe auf 1.0 kg pro Tag und Kopf vergrössert, gleichzeitig wurde aber in den Mengen der übrigen Kraftfutterstoffe in dieser Gruppe eine Reduktion vorgenommen, insofern als die Ration von Rapskuchenmehl und Leinkuchenmehl von 10-7.5 kg für jede Sorte verringert wurde. Es trat also während dieser Periode 1 kg Walfisch-Fleischmehl als Ersatz für zusammen 0.5 kg pflanzliche Kraftfutterstoffe in die Futterration der B-Gruppe ein. In der ersten der beiden zehntägigen Perioden, wo diese Fütterungsrationen eingehalten wurden, änderte sich die relative Produktion der beiden Gruppen nicht wesentlich von den in der vorigen Periode stattgefundenen Verhältnissen. Als aber noch 10 Tage hindurch weiter mit derselben Fütterung fortgefahren wurde, hatte dies wohl keine wesentliche Änderung auf die Milchproduktion zufolge, indem das Verhältnis der von den beiden Gruppen produzierten Milchmengen nur auf 100: 106.4 niederging. Dagegen finden wir in der Fettproduktion eine höchst bemerkenswerte Änderung, denn während, wie schon öfters hervorgehoben, die Milch der B-Gruppe von der Natur aus ca. 0.15% fettreicher als die Milch der A-Gruppe war, wurde jetzt in der Periode vom 9.—19. Februar der gleiche prozentische Fettgehalt in der

Milch der beiden Gruppen gefunden. Zufolge dessen liess sich auch in den Verhältniszahlen der absoluten Fettmengen der beiden Gruppen in dieser Periode ein bemerkenswerter Niedergang, nämlich von 100:111 auf 100:105.3 nachweisen.

Es wäre nicht unwichtig gewesen, die fortgesetzte Wirkung dieser Futterrationen durch noch eine zehntägige Periode zu untersuchen. Leider liess sich dieser Plan aber aus praktischen Gründen nicht ausführen. In der 20 tägigen Periode vom 30. Januar bis zum 19. Februar waren die Mittelwerte für Milch- und Fettproduktion der beiden Gruppen:

	A.	В	A:B
Milchmenge	1609.0 kg	1720.5 kg	100:106.9
Fettmenge	54.98 "	59.44 "	100:108.1
Fett in der Milch	3.42 %	3.45 %	

In der nächsten 20 tägigen Periode vom 19. Februar bis zum 11. März wurde die Gabe an Walfisch-Fleischmehl in der B-Gruppe auf 1.5 kg pro Tag und Kuh erhöht unter weiterer Reduktion des sonstigen Kraftfutters; gleichzeitig wurde auch, wie aus Tabelle VI hervorgeht, eine bedeutende Reduktion in den für beide Gruppen gemeinschaftlichen Futterrationen vor-Es sank in dieser Periode sowohl die Milchmenge, genommen. als die Fettmenge für beide Gruppen nicht unbeträchtlich, doch war das gegenseitige Verhältnis zwischen den Milchquantitäten der beiden Gruppen eher etwas grösser als in der vorigen Periode, es war nämlich auf 100:108.2 gestiegen. zentische Fettgehalt der Milch in der B-Gruppe war jetzt bedeutend unter demjenigen der A-Gruppe gesunken. Demzufolge war auch die Verhältniszahl für die absolute Fettproduktion noch weiter als in der vorigen Periode heruntergegangen; das genannte Verhältnis war jetzt ungefähr so, wie es durchschnittlich in der Vorbereitungszeit bei gemeinschaftlicher Fütterung in beiden Gruppen war.

Man war jetzt aus verschiedenen Gründen gezwungen, die Fütterung mit Walfisch-Fleischmehl abzubrechen und, um einer eventuellen Nachwirkung dieses Futterstoffes nachspüren zu können, auf eine gemeinschaftliche Fütterung in beiden Gruppen zurückzukehren. Die letztere war mit dem Futter der A-Gruppe in der vorigen Periode identisch und dauerte zwei zehntägige Perioden.

In der ersten Periode, nach Eintritt der gemeinschaftlichen Fütterung sank die Verhältniszahl für die Milchquantitäten in den beiden Gruppen auf den von der Vorbereitungsperiode bekannten Wert, um aber in der nächsten Periode wieder etwas zu steigen. Für den prozentischen Fettgehalt der Milch retablierte sich allmählich schon in der ersten Nachperiode die frühere Überlegenheit der B-Gruppe, welche sich in der zweiten Nachperiode fortsetzte.

Die beiden Nachperioden unter eins genommen, hat man folgende Werte:

	A	В	$\mathbf{A}: \mathbf{B}$
Milchmenge	1422.5 kg	1445.5 kg	100:101.6
Fettmenge	50.82 , .	52.60 "	100:103.5
Fett in der Milch .	3.57 %	$3.64^{\circ}$	

Leider musste jetzt die weitere Vergleichung der beiden Gruppen mit Bezug auf die Milchproduktion und die Zusammensetzung hiervon eingestellt werden, denn zwei Kühe waren in der Laktation um diese Zeit schon so weit vorgeschritten, dass der Versuch nicht länger mit der vollen Anzahl der Tiere fortgesetzt werden konnte.

Die gewonnenen Resultate lassen sich also dahin zusammenfassen, dass die Milchmenge unter Einwirkung des Walfisch-Fleischmehls gleich beim Anfang der Fütterung hiermit auf einen 6% höheren Wert als diejenige der A-Gruppe stieg. Die B-Gruppe behält die Überlegenheit auf diesem Punkte mit Variationen bis 9% Überschuss, so lange der genannte Futterstoff verfüttert wurde. Es scheint ferner nur einen verhältnismässig geringen Einfluss gehabt zu haben, ob das Fleischmehl als Zusatz zu der verfütterten Ration von 0.5 kg, oder bis zu 1.5 kg pro Tier täglich gegeben wurde, wovon jedoch 1 kg als Ersatz für sonstige Kraftfutter galt. Eine bleibende Vergrösserung der Milchproduktion als Nachwirkung scheint das Fleischfutter nicht ausgeübt zu haben.

Der prozentische Fettgehalt der Milch scheint in den ersten Perioden der Fleischfütterung nicht merkbar von dem Eingehen des Walfisch-Fleischmehls in die Futterration beeinflusst zu sein, denn das Übergewicht von 0.1-0.2% Fett, welches die Milch der B-Gruppe über die der A-Gruppe zeigt, ist nicht grösser, als es während der gemeinschaftlichen Fütterung in der Vorbereitungszeit war.

Dagegen ist es auffällig, dass bei fortgesetztem Ersatz von vegetabilischem Kraftfutter mit Walfisch-Fleischmehl der prozentische Fettgehalt der mit diesem Futterstoffe gefütterten Gruppe unter dem Fettgehalt der Milch, der ohne Walfisch-Fleischmehl gefütterten Gruppe sinkt; wahrscheinlich geschah dies aber unter Einfluss der ganz abnorm zusammengesetzten Nahrung der einen Gruppe.

Das Zusammenwirken der Milchmenge und deren prozentischer Fettgehalt zeigt sich in absoluten Mengen von Milchfett. Diese ist während den ersten Perioden der Fleischfütterung durch den Einfluss des Fleischmehls nicht unbedeutend vergrössert. Doch wurde die nach der Zugabe von 0.5 kg Fleischmehl eintretende Vergrösserung der Fettproduktion nicht noch grösser, als ein fernerer Ersatz von vegetabilischem Kraftfutter mit Fleischmehl vorgenommen wurde. Ganz im Gegensatz zeigte es sich, als der Ersatz eine gewisse Grenze überschritt, dass die Mehrproduktion von Milchfett der B-Gruppe auf dasselbe Niveau heruntersank, welches schon während der Vorbereitungszeit beobachtet war.

Wir haben ferner noch die während des Versuches stattfindenden Veränderungen im Körpergewichte der Tiere zu besprechen.

Datum	Fütterung	A	В	A : B
Vom 5. Dezember bis 10. Januar ,, 30. ,, ,, 19. Februar ,, 1. März ,, 21. ,,	Gemeinschaftliche Fütterung B: 0.5 kg Fleischmehl B: 1.0 " " B: 1.5 " " Gemeinschaftl. Fütterung	4180 4092 4123 4235 4087 4115	4176 4095 4063 4166 4093 4165	100: 99.9 100:100.1 100: 98.5 100: 98.4 100:100.1 100:100.5

Tabelle IX. Körpergewicht pro 10 Kühe.

Aus der vorstehenden Tabelle IX lernen wir, dass die Schwankungen im Körpergewicht, welche die Kühe der B-Gruppe während des Versuches zeigten, nicht in bedeutendem Grade

von den gleichzeitigen Gewichtsschwankungen der Kühe der A-Gruppe abweichen. Es wird wohl kaum ratsam sein, den kleinen Schwingungen des Verhältnisses mit ca. 1.5% eine Bedeutung zuzulegen. Jedenfalls hat die Fütterung mit Walfisch-Fleischmehl keinen positiven Einfluss auf die Vergrösserung des Körpergewichts ausgeübt.

In den, auf den Tafeln III und IV befindlichen Kurven haben wir eine graphische Darstellung der besprochenen Resultate gegeben, wodurch die Verhältnisse der beiden Gruppen in anschaulicher Weise zum Vorschein kommen.

Fig. 1 zeigt. dass das Körpergewicht der B-Kühe mit dem der A-Kühe fast vollständig zusammenfiel, sowohl bei den gemeinsamen Fütterungen (Vorbereitungs- und Nachperioden), ebenso auch am 1. März nach Abschluss der starken Fleischmehlfütterungen; die mässigeren Fleischmehlgaben hatten aber das Körpergewicht der B-Kühe im Verhältnis zu dem der A-Kühe in merkbarer Weise verringert. Man sieht hier sehr deutlich, dass die alleinige Betrachtung des Verlaufes der punktierten Kurve zu ganz anderen Resultaten führen würde. Da indessen die Form der Kurve von mehreren gegenseitig unabhängigen Varietäten abhängt, so kommt es für die vorliegende Frage durchaus nicht auf die absoluten Krümmungen der einzelnen Kurve an, sondern nur auf die gegenseitige Lage der beiden Kurven.

Die Fig. 2 illustriert sehr schlagend die Wirkung des Walfisch-Fleischmehls auf die quantitative Milchproduktion.

Aus Fig. 3 geht hervor, dass die Veränderungen des prozentischen Fettgehaltes der Milch während der schwächeren Gabe von Fleischmehl (0.5 kg) nicht mehr mit denen der ohne Fleischmehl gefütterten Gruppe in derselben Periode gleich war, als während der Vorbereitungszeit. Als aber die Fleischmehlgabe grösser wurde und das Nahrungsverhältnis Nh: Nfrei für die B-Gruppe sich mehr verengte und zuletzt einen ganz abnormen Wert annahm, sank die punktierte Linie unterhalb der aufgezogenen Linie der A-Gruppe. Nach dem Aufhören der Fleischfütterung wird die ursprüngliche gegenseitige Lage der Kurven jedenfalls annäherungsweise restituiert.

Die Fig. 4 zeichnet sich namentlich durch die relativ geringen gegenseitigen Verschiebungen der beiden Kurven aus. wie dies schon aus den früheren Erörterungen hervorgeht.

Wir fühlen uns verpflichtet, nachdem wir den ausgeführten Versuch beschrieben haben, auf einige Momente aufmerksam zu machen, die wir zwar etwas anders hätten wünschen können, aber deren Änderung aus praktischen Gründen nicht in unserer Macht stand und deren Unvollständigkeit, soweit wir sehen können, keine weiteren Folgen für die gezogenen Resultate gehabt haben. Namentlich wäre es wohl wünschenswert gewesen, wenn die Fütterungen der einzelnen Gruppen A und B von Zeit zu Zeit mehr homogen hätten sein können, namentlich auch, dass man mit den zu prüfenden Futtermischungen durch eine grössere Anzahl von zehntägigen Perioden hätte fortsetzen können. Da indessen die Wirkungen der Walfisch-Fleischfütterung in allen einzelnen Perioden der Hauptsache nach sich gleichstellen, so hoffen wir, dass die genannten Umstände die wesentlichen Resultate nicht beeinflusst haben.

Grösseres Gewicht konnte der Einwand haben, dass der Versuch nur auf einer einzigen Station ausgeführt wurde und es lässt sich denken, dass, wie man es bei den Versuchen in Dänemark ja sehr oft sieht, dass andere Lokalitäten, andere Tiere, andere Zusammensetzung des gemeinschaftlichen Futters der beiden Gruppen ein anderes Resultat gegeben hätten.

Wir gestehen vollständig die Berechtigung eines solchen Einwandes und schliessen uns vollständig der Vorschrift des französischen Verfassers Colin 1) an, wenn er spricht "de l'experimentation":

"il reste à répéter, à modifier, à varier les expériences un assez grand nombre de fois, afin de s'assurer de l'invariabilité des resultats, qu'on a obtenus. — Ce nouveau précepte est encore d'une grande importance. Souvent la même expérience répétée 20 fois donne 20 resultats dissemblables, bien qu'on se soit placé dans des conditions en apparance identiques . . . . . "

"En négligeant de répéter plusieurs fois les expériences on s'expose à prendre l'exception pour la règle, l'accident pour le fait constant; . . . Malheureusement c'est ce qui arrive trop souvent."

Wir haben daher auch schon bei der ersten Planlegung des ausgeführten Versuches den betreffenden Autoritäten auf die Notwendigkeit einer mehrfachen Wiederholung des Versuches

<sup>1)</sup> Colin: Traité de physiologie comparée des animaux 1886, I, pag. 44.

unter anderen lokalen Verhältnissen aufmerksam gemacht und haben auch die Hoffnung, dass sich Gelegenheit hierzu finden wird; aber wenn auch die Details der Resultate hierdurch etwas modifiziert werden können, so glauben wir doch, dass der ausgeführte Versuch durch die Bestätigung, die derselbe den anderswo gewonnenen Resultaten über die Unabhängigkeit der Zusammensetzung der Milch von der Fütterung verleiht, etwas Interesse beanspruchen kann.

Übrigens müssen wir noch daran erinnern, dass man schon früher hier in Norwegen versucht hat, einen Beitrag zur Lösung der Frage über die Wirkung des Walfisch-Fleischmehls als Milchviehfutter zu liefern. Im Jahre 1887 wurde auf der provinzialen landwirtschaftlichen Schule zu Jönsberg vom Direktor der Schule Herrn J. Hirsch ein nach dem Gruppensystem angelegter Versuch über das gegenseitige Ersetzungsvermögen des Walfisch-Fleischmehls und vegetabilischer Kraftfutterstoffe ausgeführt. Es waren freilich nur vier Tiere in der einen, sechs in der anderen Gruppe vorhanden und es zeigte sich, dass die mit dem Fleischmehl (bis zu 1.5 kg¹) täglich pro Tier) gefütterte Gruppe die prozentisch fettreichere Milch lieferte. Nach einiger Zeit wurde das Futter der beiden Gruppen umgetauscht; die jetzt mit dem Fleischmehl gefütterte Gruppe behielt aber jedoch die fettärmere Milch²).

Das genannte Resultat, dass das ausserordentlich sowohl proteïn- wie fettreiche Walfisch-Fleischmehl in den ziemlich grossen Dosen, worin es bei den hier besprochenen Versuchen verfüttert wurde, entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringem Grade den prozentischen Fettgehalt der Milch beeinflusste, giebt uns Veranlassung auf die Entwicklung und augenblickliche Stellung der Frage von dem Einflusse des Futters auf den Fettgehalte der Milch überhaupt etwas einzugehen.

Die landwirtschaftliche Praxis ist wohl ziemlich in den meisten Ländern von der Anschauung durchdrungen, dass, wenn

 $<sup>^1)</sup>$  Dasselbe enthielt  $18.64\,^0/_0$  Rohfett und  $69.88\,^0\!/_0$  Rohproteïn, wovon ca.  $48\,^0\!/_0$  verdaulich waren.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Der letzte Teil des Versuches, der erst später und in einer anderen Quelle erschien als die zu meiner Verfügung stehende, als ich diesen Versuch früher besprach (Bied. Centralblatt 1888, XVII, S. 855), modifiziert das Resultat bedeutend und bringt dasselbe in Übereinstimmung mit allen von uns erhaltenen Resultate.

auch die Zusammensetzung der Milch wohl zuerst von der Rasse und der Individualität abhängt, doch das Futter und die dasselbe zusammensetzenden Bestandteile einen mächtigen Einfluss hierauf haben. Allgemein verbreitet ist der Satz, dass die Milch beim Übergang von der Stallfütterung zum Weidegang merkbar fetter wird, sowie auch, dass in Gebirgsgegenden die Herden, welche das kräftige und saftige Gebirgsgras verzehren, eine fettere Milch produzieren als die auf den Niederungsebenen weidenden Tiere.

Auch hat man eine grosse Menge aus der Praxis stammende sog. "Erfahrungen" über Futterstoffe, die fette Milch geben, und solche, die wässerige Milch geben. Diese Erfahrungen, welche mitunter mit dem Namen "Versuchsresultate" auftreten, ruhen aber meistens auf Beobachtungen, bei deren Betrachtung man "propter hoc" mit "post hoc" verwechselt hat. Die meisten der "Versuche", die diese Frage behandelt haben, scheiden sich gewöhnlich nur von den Erfahrungen der Praxis darin, dass sie in einer als Versuchs-Station benannten Anstalt ausgeführt und von einer Anzahl Analysen begleitet sind, haben aber wegen ihrem nach dem Periodensystem angeordneten Plane denselben fundamentalen Fehler der obengenannten Verwechslung zweier Präpositionen.

Leider ist das hauptsächliche Material, worauf unsere Kenntnisse zur Physiologie der Milchbildung ruhen, von dieser weniger wertvollen Art.

Es hat sich sowohl in der physiologischen wie der landwirtschaftlichen Litteratur in dieser Weise besonders die Annahme geltend gemacht, dass eine Steigerung der Eiweisszufuhr in der Nahrung nicht nur auf die Grösse des Milchertrages im ganzen günstig wirkt, sondern auch auf den Gehalt der Milch an ihren wesentlichen Bestandteilen und zwar in erster Linie an ihrem Gehalt an Fett steigernd wirkt<sup>1</sup>).

Merkwürdig genug bilden aber selbst die vorliegenden, nach dem "Periodensystem" angeordneten Versuche nur eine schwache und unsichere Stütze für den hier citierten Schlusssatz. Die bedeutendsten Verfasser Deutschlands auf dem Gebiete der landwirtschaftlichen Fütterungslehre, die mit dieser Frage

Immanuel Munk: Physiologie des Menschen und der Säugetiere,
 Aufl., Berlin 1892, S. 254.

selbst experimentiert haben, sprechen sich durchaus nicht für einen entschiedenen Einfluss des Futters auf den Fettgehalt der Milch aus.

Zwar findet E. v. Wolff in seiner "Landwirtschaftlichen Fütterungslehre" von 1861, dass es wahrscheinlich ist, "dass reichliche Mengen von flüssigen oder leicht schmelzbaren Fetten, welche mit dem Futter den Tieren dargeboten werden, den Buttergehalt der Milch bis zu einer gewissen Grenze vermehren: manche Beobachtungen scheinen ferner dafür zu sprechen, dass auch die Proteïnstoffe des Futters zu dem Fettgehalt der Milch in naher Beziehung stehen." Gleich darauf sagt aber derselbe Verfasser: "die bisher angestellten Fütterungsversuche mit Milchkühen führen uns in der angedeuteten Richtung kaum über das Reich der Vermutungen hinaus." 1) Im Jahre 1894 äussert v. Wolff in der 6. Auflage seiner "Rationellen Fütterung der landwirtschaftlichen Nutztiere" (Thaer-Bibliothek) S. 181: "Man kann auch durch die beste und reichlichste Fütterung die fettarme Milch einer gewöhnlichen Niederungskuh nicht in die fettreiche Milch einer Gebirgskuh verwandeln. Dies lässt sich höchstens durch eine konsequent in dieser Richtung fortgesetzte Züchtung, nicht aber durch eine einfache Futter-Die hierüber in der Praxis veränderung erreichen. herrschenden Ansichten beruhen vielfach auf Täuschungen." Es fusst diese Aussprache namentlich auf den in Möckern und in Hohenheim angestellten Versuchen.

Das nähere Studium der diesbezüglichen Versuche lehrt uns nun freilich, dass dieselben alle nach dem Periodensystem angelegt sind, und mit aller Verehrung der vielfach verdienten Forscher, welche diese Versuche angelegt haben, müssen wir gestehen, dass dieselben nach unserer Meinung nicht beweisend sind. Indessen sind sie unter übrigens günstigen Verhältnissen und mit ausserordentlicher Sorgfalt ausgeführt, so dass die Resultate jedenfalls eine gewisse Forderung auf Wahrscheinlichkeit haben und insofern, als sie mit anderen nach dem Gruppensystem angelegten Versuchsresultaten übereinstimmen. durch letztere eine beweisende Stütze erhalten.

Wir erinnern in dieser Beziehung an die von E v. Wolff in 1868 ausgeführten Versuche über den Einfluss einer steigenden

<sup>1)</sup> l. c. S. 593.

Menge von Proteïnsubstanz im Futter auf die Quantität und Qualität der Milch, 1) die mit drei Kühen ausgeführt wurde. Der Versuchsansteller berichtet selbst über die Resultate hiervon: "die mehr oder weniger intensive Fütterung hat auf die prozentische Zusammensetzung der Milch so gut wie gar keinen Einfluss ausgeführten Versuche ergab sich wesentlich dasselbe Resultat, welches seinen Ausdruck fand in dem Satze: "Der Landwirt ist nicht imstande, durch die Art der Fütterung in erheblicher Weise auf die Zusammensetzung der Milchtrockensubstanz einzuwirken".

Von den unter G. Kühns Leitung zu Möckern ausgeführten Versuchen "über den Einfluss der Ernährung auf die Milchproduktion" ergaben wiederum die ersten Versuchsreihen,8) dass die prozentische Zusammensetzung der Milch nur unbedeutenden Schwingungen unterlag, und zwar sowohl bei variirendem Proteïngehalt des Futters, als auch, wenn dem letzteren ein Zuschuss von Rüböl gegeben wurde. Spätere Versuche schienen nun freilich anzudeuten, dass ein Ersatz von 4 kg Wiesenheu mit 1.63-1.83 kg Roggenkleie und 1.4-1.6 kg Roggenstroh, oder mit 0.64-0.72 kg Rapsmehl und 2.5-2.85 kg Roggenstroh den prozentischen Fettgehalt der Milch mit 0.11% erhöht hatte, 4) sowie auch dass eine Zugabe von Palmkernmehl oder Malzkeimen den prozentischen Fettgehalt der Milch in nicht unerheblicher Weise zu vergrössern vermochte, und zwar in höherem Grade als eine Zugabe von Bohnenschrot, 5) aber eine nähere Betrachtung der Details dieser Versuche in der Ausdehnung, wie dieselben zu unserer Verfügung stehen,6) giebt uns von den genannten Resultaten nicht einen so überzeugenden Eindruck, als ihnen gewöhnlich zugeschrieben wird.

Selbst in den bekannten Versuchen über den Einfluss des Palmkernmehls wurden einmal nur zwei, ein andermal nur vier Kühe benutzt. Wenn nun auch in den mit Palmkernmehl sowohl, wie in den mit Malzkeimen gefütterten Perioden ein

E. v. Wolff: Ernährung der landw. Nutztiere 1876, S. 503-506.
 Jahresb. für Agrikultur-Chemie XIII-XV, 1874, S. 171-175.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Landw. Vers.-Stat. 1869, XII, S. 114 und Jahresb. für Agrikultur-Chemie XVI—XVII, 1873—74, S. 95—100.

<sup>4)</sup> Jahresb. für Agrikultur-Chemie XVIII—XIX, 1875—76, S. 79—81.

<sup>5)</sup> Jahresb. für Agrikultur-Chemie XX, 1877, S. 425.

<sup>6)</sup> Wir entbehren leider die betreffenden Originalquellen der Abhandlungen.

höherer prozentischer Fettgehalt der Milch zu spüren ist, als in der früheren ohne diese Kraftfutterstoffe eintreffenden Periode. so ist es doch nicht bewiesen, dass dies eben durch die genannte Fütterung verursacht ist. Die nach den Kraftfütterungsperioden hingelegten Normalperioden zeigen auch nicht einen Rückgang auf den ursprünglichen geringeren Fettgehalt der Milch. Wenn nun auch dies sowohl einer möglichen Nachwirkung der Kraftfütterung, als auch einer Wirkung der fortschreitenden Laktation zugeschrieben werden kann, so entsteht doch hierbei eine Unsicherheit in der Beweisführung, die nicht zu unterschätzen ist.

Tabelle X.

			_					
Versuchstier			r	Fütterung	Milch täglich kg	Milchfett täglich	Fett der Milch	
Kuh	No.	v	{	Normalfutter N N $+$ 1.5 kg Palmkernmehl N $+$ 3.0 , ,	9.26	0.239 0.335 0.408	2.58 3.71 4.05	
,,	,,	VI	{	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12.54 12.39 12.43 11.29 12.00	0.390 0.406 0.392 0.367 0.396	3.11 3.27 3.17 3.25 3.30	
"	"	VII	$\bigg\{$	$\begin{array}{ccccc} \text{Normal futter} & \text{N} & \dots & \dots & \dots \\ \text{N} & + & 1.5 & \text{kg} & \text{Palmkernmehl} \\ \text{N} & + & 1.0 & \text{,} & \text{Malzkeime} & \dots & \dots \\ \text{Normal futter} & \text{N} & \dots & \dots & \dots \\ \text{N} & + & 3.0 & \text{kg} & \text{Palmkernmehl} \end{array}$	6.33 6.93 6.85 6.14 6.29	0.248 0.298 0.290 0.264 0.308	3.92 4.30 4.22 4.30 4.83	
,,	,,	VIII	}	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5.16 5.20 5.09 4.83 4.96	0.192 0.207 0.199 0.190 0.202	3.72 3.98 3.91 3.93 4.08	

In der Tabelle X geben wir einen Auszug der in dem uns zugänglichen Referat der Kühn'schen Arbeit befindlichen Zahlen für die Menge der produzierten Milch und der Milchfettquantität nebst den von uns aus diesen Daten berechneten prozentischen Fettgehalten wieder, woraus das von uns Hervorgehobene erscheinen wird.

Mit Bezug auf die bei den nach dem Periodensystem angelegten Versuchen übliche Korrektion für den Einfluss der Laktation bemerken wir schon hier, dass, wenn auch die Milchmenge wohl ziemlich regelfest durch diesen Faktor deprimiert wird, sich doch nicht annehmen lässt, dass die Abnahme in allen einzelnen Fällen vollständig proportional mit der Zeit verläuft. Besonders wenn mit einzelnen Individuen erperimentiert wird, scheint es uns gewagt, eine auf solche Annahme fussende Korrektion vorzunehmen. Weit weniger finden wir aber, dass der Einfluss der Laktation auf den Fettgehalt der Milch sich durch Berechnen eliminieren lässt. Denn wenn auch hier für gewöhnlich eine Zunahme des Fettgehaltes mit dem Fortschreiten der Laktation stattfindet, so sind doch auch ganz entschiedene Stimmen laut geworden, die das Gegenteil behaupten. 1) Was ist nun in den besprochenen Versuchen G. Kühns der Fütterung, was der Laktation und was der Individualität zuzuschreiben?

Diese Einwendungen betreffen natürlich auch die am milchwirtschaftlichen Institute zu Kiel von M. Schrodt<sup>2</sup>) und seinen Mitarbeitern ausgeführten Fütterungsversuche, wobei in einigen Fällen ein Einfluss des Futters auf die Fettproduktion vermutet wurde und derselbe durch Vergleich der in einer bestimmten Fütterungsperiode beobachteten Produktion mit der für dieselbe durch den vermuteten Einfluss der Laktation berechneten dargelegt wurde.

Ganz bemerkenswert finden wir es, dass Schmöger und Neubert<sup>3</sup>) für die Proskauer Herde von 57 Kühen fanden, dass die Milch der gesamten Herde in den mit Schlempe gefütterten Perioden fast genau denselben prozentischen Fettgehalt zeigte, wie in denjenigen Perioden, wo dieses von den Praktikern nicht eben als fettproduzierend betrachtete flüssige Futter nicht gegeben wurde.

Von ebenso überzeugender Kraft wie von bahnbrechender Bedeutung auf dem Gebiete der Fütterungsversuche finden wir die Versuche von FJORD und seinen Mitarbeitern, welche jetzt publizierte Resultate aus sieben Versuchsjahren umfassen.

<sup>1)</sup> G. Kuhn: Die Zusammensetzung der Milch frisch- und altmelkender Kühe. Milchzeitung 1889, S. 922.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) BIEDERMANNS Centralbl. 1880, S. 734. — Milchztg. 1880, S. 641. — BIEDERMANNS Centralbl. 1882, S. 91.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Milchztg. 1883, S. 129.

In den Jahren 1887-881) ergaben die Versuche, dass eine Zugabe von 12-18 kg Runkelrüben oder Turnips zu einem übrigens normal zusammengesetzten Milchfutter auf die prozentische Zusammensetzung der Milch von einer Gruppe von 10 Kühen durchaus keinen Einfluss hatte. In den beiden nächsten Jahren bestätigten die Versuche das genannte Verhalten und ergaben weiter, dass selbst, wenn man in dem normal zusammengesetzten Futter 1 kg Kraftfutter mit 10 kg Rüben oder 12 kg Turnips ersetzte, hierdurch keine Veränderung in der Zusammensetzung der Milch auftrat. Vor seinem Tode hatte FJORD weitere Versuche in derselben Richtung geplant; dieselben wurden nun von seinem Nachfolger und früheren Mitarbeiter F. Friis ausgeführt. Es ergaben nun die in den Jahren 1891 und 1892<sup>2</sup>) ausgeführten Versuche, dass ein Ersatz von einem Teil Getreideschrot mit der gleichen Gewichtsmenge einer Mischung von 1/2 Rapskuchen, 1/2 Palmkuchen und 1/2 Sonnenblumenkuchen keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch hatte. Endlich begrüssen wir den neulich erschienenen Bericht über die Versuche in den Jahren 1893-94,3) woraus hervorgeht, dass der Ersatz von Getreide mit seinem gleichen Gewicht an Weizenkleie ebenfalls ohne Einwirkung auf die Zusammensetzung der Milch war.

Hiernach haben die vergleichenden, nach dem Gruppensystem angelegten dänischen Fütterungsversuche, welche im ganzen mit 1639 Kühen, auf 161 Gruppen verteilt, unter den verschiedensten Bedingungen, die mit der Ausführung der Versuche auf 10 verschiedenen praktischen Wirtschaften in allen Gegenden Dänemarks verbunden waren, in 7 nacheinander folgenden Jahren vorgenommen wurden, konstant dasselbe Resultat gegeben, nämlich die Unveränderlichkeit der durchschnittlichen Zusammensetzung der Milch durch die Fütterung. Dass durch eine ganz abnorme Proteïn-

 <sup>1) 13.</sup> Beretning fre kgl. Veterin. Landbohöjskoles Laboratorium for landökonom. Forsög. Kjöbenhavn 1888. Ref. Biedermanns Centralbl. XVIII, 1889, S. 517. — 17. Beretning etc. Kjöbenhavn 1889. Ref. Biedermanns Centralbl. XIX, 1890, S. 240. — 20. Beretning etc. Kjöbenhavn 1890. Ref. Biedermanns Centralbl. XX, 1891, S. 97.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) 27. Beretning etc. Kjöbenhavn 1892. Ref. Biedermanns Centralbl. XXII, 1893, S. 604.

<sup>3) 29.</sup> Beretning etc. Kjöbenhavn 1894.

zufuhr höchstens eine Verringerung des Fettprozentes erzielt wird, geht aus unserem Versuche hervor.

Wir sehen also, dass sowohl die nach dem Gruppensystem ausgeführten sorgfältigen Versuche, 1) wie ein grosser Teil der von den älteren Experimentatoren nach dem Periodensystem ausgeführten Versuche dasselbe Resultat geben; dass die landwirtschaftliche Praxis dennoch an den alten Meinungen hängt und sich in Täuschungen verwickelt, ist zwar kein gutes Zeugnis dafür, dass die Lehren der Wissenschaft noch beim Schlusse des Jahrhunderts sehr tiefe Wurzel in die Praxis geschlagen haben. Es hängt dies wohl damit zusammen, dass die praktischen Landwirte trotz aller Proteste ihrerseits doch eigentlich sehr intensive Theoretiker sind, die sich nur schwerlich aus den einmal vorgefassten Meinungen, selbst nicht durch schlagend positive Erfahrungen, überzeugen lassen.

Eine Entschuldigung hierfür lässt sich zwar in dem sogar in bahnbrechenden Kreisen vorher genannten, allgemein verbreiteten Fehler des Verwechselns von "post" und "propter" anführen. Besonders zur Verbreitung und Stütze für die Anschauung, dass die Milchqualität vom Futter abhängt, dient wohl der Umstand, dass die Milch nach Beginn des Weideganges sehr oft fetter wird. Indessen ist doch auch dies nur mit Modifikationen richtig. Diesen Satz baut man wohl noch auf altertümliche Beobachtungen von derjenigen Zeit, wo die Stallfütterung im Winter eigentlich als eine Hungerperiode anzusehen war und das Weiden also im ganzen als eine Restitution des Körpers mit seinen sämtlichen Funktionen wirken musste. Man sieht auch z. B. aus mehreren der Fleischmann'schen umfassenden Untersuchungen, 2) dass sich im Verlauf der Kurven für die Variation des prozentischen Fettgehaltes der Milch von 16 Einzelkühen durchaus keine entschiedene Erhöhung des Wertes als Einfluss des Weideganges spüren lässt. Es lässt sich aber dennoch nicht läugnen, dass thatsächlich manche Beobachtungen vorliegen, wo der Fettgehalt der Milch während der Weideperiode entschieden höher liegt, als sowohl vor wie

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Wir dürfen hier von ziemlich unvollständig geplanten Gruppenversuchen absehen, wie die schwedischen von R. T. Hennings (cfr. Biedermanns Centralbl. XIX, 1890, 458), der eine Vergrösserung des Fettgehaltes der Milch durch Ersatz von Rapskuchen mit Fischpresskuchen zu zeigen glaubte.
<sup>2</sup>) Landw. Jahrb. XX, Ergänzungsband II, 1891.

nach derselben; doch ist es meiner Meinung nach sehr fraglich. ob solche Veränderungen durch das veränderte Futter hervorgebracht werden oder ob sie nicht eher als Wirkungen anderer gleichzeitig auftretender Umstände anzusehen sind. Es ist wohl als ziemlich festgestellt zu betrachten, dass die Milchbildung in hohem Grade unter dem Einflusse der Nerventhätigkeit steht. und dass das psychologische Moment nicht nur bei den Menschen. sondern auch bei den intelligenten Haustieren eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt. Wir Menschen betrachten ja durchgehend das Verweilen in frischer Luft, besonders im Sommer, als ein gewöhnliches Heilmittel sowohl für geistige wie für körperliche Leiden: der fusswandernde Sommertourist holt sich neue Kräfte in der Gebirgsluft, selbst bei schmaler und weniger guter Kost, als er in der Heimat gewohnt ist. Man schreibt dies nicht mit Unrecht dem nervenstärkenden Einfluss der Luftveränderung und überhaupt der psychischen Zerstreuung zu. Ist es unwahrscheinlich, dass der erhöhte Fettgehalt der Milch von weidenden Kühen. wenn derselbe überhaupt nachzuweisen ist, mehr der Freude und dem ganzen veränderlichen Gemütszustand der Tiere, die lange Zeit eingesperrt waren, als der Veränderung der substantiellen Kost zuzuschreiben ist?

Es wäre wohl der Mühe wert, hierüber nach dem Gruppensystem geordnete vergleichende Versuche anzustellen. Man hätte zu diesem Zwecke aus einer grösseren stallgefütterten Herde mehrere unter sich vollständig vergleichbare Gruppen zu bilden. Nachdem die Komparabilität derselben bewiesen war, hätte das Futter und die äusseren Umstände bei der Fütterung in folgender Weise zu variieren:

Gruppe A: Fortgesetzte Fütterung mit Winterfutter im Stalle.

Gruppe B: Die Kühe auf einem freien Platze losgelassen, aber mit dem Winterfutter im Freien gefüttert.

Gruppe C: Die Kühe weidend.

Gruppe D: Die Kühe fortwährend im Stalle gehalten, aber ausschliesslich mit geschnittenem Weidefutter gefüttert.

Es könnte jedenfalls ein grosses theoretisches Interesse haben, zu sehen, welches Resultat ein in dieser Weise geordneter Versuch ergeben würde. Doch gestehen wir, dass die grossen pekuniären Opfer, die ein solcher Versuch fordert, wohl nicht der praktischen Bedeutung entsprechen wird, denn so, wie die landwirtschaftliche Praxis nun einmal getrieben wird, ist die Veränderung von Stallfutter zu Weidefutter so gut wie immer mit einer entsprechenden Veränderung der äusseren Umstände verbunden. Man kann daher in diesem Falle vom praktischen Standpunkte aus berechtigt sein, zu sagen, dass der Übergang von Stallfutter zu Weidefutter eine Erhöhung des Fettgehaltes der Milch bewirken kann, und es ist uns ganz gleich, ob dies durch das Futter oder durch die anderen hiermit verbundenen Verhältnisse bedingt ist. Man darf sich aber nicht verleiten lassen, solche Verhältnisse als Beweise anzuführen, dass die Zusammensetzung der Milch vom Futter abhängig ist. Insofern hat die Lösung der oben besprochenen Frage ein hohes theoretisches und pädagogisches Interesse.

Nach Abschluss des Fütterungsversuches mit dem Walfisch-Fleischmehl und den hierher gehörigen Nachperioden mussten zwei Tiere aus jeder Gruppe ausgeschlossen werden; es wurde indessen die Fütterung mit den übrigen Tieren in der Weise fortgesetzt, dass der jetzt zu acht Tieren reduzierten Gruppe B anstatt 1 kg von dem vegetabilischen Kraftfutter der gleichgrossen Gruppe A 1 kg Heringsmehl gegeben wurde. Nach dem Verlauf von 10 Tagen wurde der Ersatz auf 1½ kg im ganzen vergrössert.

Da jedoch die in genannter Weise reduzierten Gruppen nicht länger als vollständig vergleichbar zu betrachten waren, konnte eine fortgesetzte Vergleichung der produzierten Milchmengen mit den analytischen Resultaten von der Zusammensetzung der Milch nicht länger berechtigt sein, weshalb dieser Teil des Versuches ausschliesslich eine Untersuchung über die Wirkung des Heringsfutters auf den Geschmack der Milch und den Handelswert der Butter beabsichtigte.

Eine Analyse des verfütterten Heringsmehls zeigte:  $80.24^{\circ}/_{\circ}$  Trockensubstanz,  $14.34^{\circ}/_{\circ}$  Ätherextrakt,  $42.31^{\circ}/_{\circ}$  Rohproteïn, wovon  $34.43^{\circ}/_{\circ}$  in den Stutzer'schen Flüssigkeiten löslich waren, und  $18.92^{\circ}/_{\circ}$  Aschensubstanz.

Um den Einfluss des Walfisch-Fleischmehls und des Heringsfuttermehls auf die Butter zu untersuchen, wurden während des ganzen Versuches vergleichende Butterungsversuche mit dem von jeder Gruppe gewonnenen Rahm vorgenommen.

Die von jeder Gruppe für sich gesammelte Milch wurde sowohl morgens wie abends auf einem Handseparator (ALFA-BABY) entrahmt, der Rahm gesäuert und gebuttert, die gewonnene Butter in üblicher Weise geknetet, gesalzen und in Töpfen von glasiertem Steingut von 3 kg Inhalt verpackt.

Dieser Teil der Versuche stand unter der speciellen Leitung vom Staatsmolkerei-Instrukteur Herrn H. Holte, 1) die Butterbereitung wurde vom Assistenten Herrn Schultz vorgenommen. Die Butterproben, die für beide Gruppen stets möglichst gleichzeitig und durch völlig gleiche Behandlung gewonnen waren, wurden am Tage nach der Butterung von Herrn Schultz auf Hierauf wurden die mit Zuihren Geschmack untersucht. bereitungsdatum und einer Nummer versehenen und mit Pergamentpapier überbundenen Töpfe in besondere Kisten verpackt und nach Christiania versendet. Hier wurde eine weitere Beurteilung von Herrn Holte in Verbindung mit mehreren Sachverständigen, nämlich den Butterhändlern Herrn Rögeberg und Herren Gebrüder Thomsen nebst Herrn Molkereikonsulent Ryen vorgenommen. Bei jeder Untersuchung waren stets wenigstens drei der genannten Herren zugegen. Es konnte vorkommen, dass das Alter der Butter bei dieser ersten Untersuchung in der Stadt von 3-10 Tagen variierte; um die Haltbarkeit zu probieren, wurde nach dem Verlauf von weiteren 8-14 Tagen zweite Beurteilung vorgenommen. Die verschiedenen Butterproben waren also sowohl bei der ersten wie bei der zweiten Untersuchung in der Stadt von ziemlich verschiedenem Alter, aber da es sich ja nur um eine Bestimmung des relativen Wertes der Butter von den beiden Gruppen handelte und da je zwei zusammengehörige Butterproben stets gleichzeitig untersucht wurden, so mag der genannte Umstand ohne Einfluss auf die Genauigkeit des Versuches sein.

Die Preisrichter erhielten bei der Beurteilung keine Nachricht über die den Butterproben entprechenden Fütterungen, so dass also mögliche vorgefasste Meinungen über den Einfluss der speciellen Futterstoffe ohne Einwirkung auf das Resultat der Untersuchung bleiben mussten.

Man war eigentlich darauf vorbereitet, dass die Anwendung von Fleisch- und Fischfuttermehl sich durch einen deutlichen

<sup>1)</sup> Dessen Specialbericht wir die folgende Darstellung entlehnen.

Thran- und Fischgeschmack kundgeben würde, so dass eine Qualitätsbeurteilung dieser Butter in der Charakterisierung dieser Eigenschaften bestehen würde. Es zeigte sich jedoch bald, dass dies nicht der Fall war, weshalb man eine Beurteilung nach den Totaleigenschaften durch das Pointssystem benutzte. Unter Benutzung der Skala 0 ("schlecht") bis 15 ("vorzüglich") nahm jeder Preisrichter unabhängig von seinen Mitrichtern die Beurteilung vor; darauf wurde der Durchschnittswert der von jedem einzelnen Richter gegebenen Ziffernwerte berechnet. Von den Beurteilungen der Einzelproben aus jeder Fütterungsperiode wurde ferner ein Mittelwert sämtlicher Proben aus der betreffenden Periode ausgerechnet, und dieser Mittelwert ist in Tabelle XI angeführt.

Tabelle XI.

	(W) oder Heringsmeh (H)	Walfischmehl (W) oder	Zahl der	Points durchschnittlich			Qualitäts- Verringerung
Periode		Heringsmehl (H) der B-Gruppe		a. Tage nach d. Butte- rung	i	stiania 2. Mal	zwischen den beiden letzten Unter- suchungen
10. Jan. bis 30. Jan. {	A B	— 0.5 kg W.	17 17	=	=	3.45 3.55	_
30. " " 19. Febr. {	A B	 1.0 kg W.	14 14	9.12 8.62	7.46 7.32	5.14 5.64	2.32 1.68
19. Febr. " 1. März {	A B	 1.5 kg W.	7 7	8.71 9.00	9.11 9.31	6.14 6.86	2.97 2.45
1. März " 21. " {	A B	_	12 12	10.00 9.67	7.87 7.80	4.50 5.00	3.37 2.80
21. " " 31. " {	A B	1.0 kg H.	4	8.75 7.50	6.42 8.05	4.75 6.25	1.67 2.80
31. " " 10. April {	A B	1.5 kg H.	5 5	9.20 8.00	8.00 7.10	3.40 4.40	4.60 2.70

Es ist bei der Betrachtung der angeführten Zahlen zu erinnern, dass die wirtschaftsmässige Behandlung der relativ kleinen Rahm- und Buttermengen, sowie auch die richtige Beurteilung derselben nicht ohne Schwierigkeiten war; dies ist zum Teil die Ursache dazu, dass keine Resultate von den vor dem 10. Januar ausgeführten Butterungen vorliegen. Auch sind

die hiesigen Lokalitäten durchaus nicht für regelmässigen Molkereibetrieb eingerichtet, sondern es wurden für diese Gelegenheit die notwendigen Einrichtungen improvisiert, welche die durchgehend niedrigere Qualität der Produkte bedingten.

Die zusammengehörenden Ziffernwerte für die Qualität der während der mit Walfisch-Fleischmehl gefütterten Perioden sind so wenig verschieden voneinander, dass von einer bestimmt nachweisbaren Wirkung des genannten Futterstoffes nicht die Rede sein kann. Auch gehen die Differenzen bald in der einen, bald in der anderen Richtung.

Mit Hinsicht auf die Haltbarkeit der Butter war die Qualitätsverringerung zwischen den zwei letzten Untersuchungen freilich stets kleiner für die Butter nach der Walfisch-Fleischfütterung, als für die Butter der A-Gruppe. Doch darf man bei der schwierigen Sachlage dies Resultat nicht anders deuten, als dass die Walfisch-Fleischfütterung auch nicht die Haltbarkeit der Butter in nachweisbarem Grade verringert hat.

Die letzten beiden Versuchsperioden, wo der Gruppe B das Heringsfuttermehl verfüttert wurde, scheinen zwar eine nicht unbedeutende Differenz zwischen den miteinander gleichenden Ziffern aufzuweisen, doch stimmen wir vollständig Herrn Holte insofern bei, als wir finden, dass dieser letzte Teil des Versuches sich nicht zur Extraktion von auch nur einigermassen zuverlässigem Resultate eignet. Die grosse, aber keineswegs weder in Grösse, noch in Richtung konstante Differenz mag durch verschiedene Umstände beeinflusst sein: die geringe Anzahl der Butterproben, die kurzen Fütterungsperioden und namentlich die wegen den früher besprochenen Ursachen aufgehobene gegenseitige Komparabilität der beiden Gruppen.

Beachtenswert ist es wohl, dass von den Butterproben während der letzteren Perioden (der Heringsfütterung), sowie von denjenigen der früheren Perioden (des Walfisch-Fleischfutters) die Bemerkungen der Preisrichter auf solche Charaktere wie "fettig", "dumpf", "unrein", "ölig" ausgingen, und zwar sowohl für die A- wie die B-Butter, aber "fischige" und "thranige" Charaktere kamen durchaus nicht vor.

Die Milch und der Rahm von beiden Gruppen wurde täglich von Herrn Schultz einer Geschmacksprobe unterworfen. ohne dass sich jedoch irgend ein Unterschied oder eine von der Fütterung herrührende Einwirkung spüren liess.

Wenn auch dies Resultat, dass die beiden Futterstoffe, gegen aller Erwartung, keinen merkbaren Einfluss auf die Qualität der Molkereiprodukte geäussert haben, beim ersten Anblick überraschend erscheinen mag, gestehen wir selbst, obgleich wir das ganz entgegensetzte Resultat erwartet hatten, dass dasselbe in ziemlich genauer Harmonie mit den Resultaten der neueren dänischen Versuche auf ähnlichem Gebiete steht.

Wir erinnern daran, dass Fjord schon seine ersten Versuche über die Wirkung der Turnipsfütterung mit einer Qualitätsuntersuchung der Butter verband, dass aber die Untersuchung nicht den so gewöhnlich angenommenen Einfluss der Turnips durch irgend einen "turnipsähnlichen" Geschmack konstatieren konnte, 1) obgleich die betreffende Gruppe bei diesen Versuchen einen Zuschuss von 18 kg Turnips pro Tier täglich erhielt.

Im Berichte über die fortlaufenden Butterausstellungen des Kopenhagener Versuchslaboratoriums<sup>2</sup>) finden sich manche interessante Beispiele, dass einerseits eine Fütterung von 30 kg Turnips keinen Rübengeschmack hervorbrachte, während andererseits manche Butterproben von den Richtern als "rübig" bezeichnet wurden, obgleich nur sehr wenig, ja sogar gar keine Wurzelfrüchte verfüttert waren.

Die Untersuchungen von C. O. Jenssen<sup>3</sup>) haben uns gelehrt, dass nicht nur der Rübengeschmack, sondern auch manche andere Geschmacksfehler der Butter jedenfalls in vielen Fällen nicht direkt durch das Futter bewirkt werden, so wie man es früher gewöhnlich glaubte, sondern dass äussere Ursachen, meistens mikrobiologischer Art, hier ihr Spiel treiben.

Wenn es aber auch so sein mag, dass nicht nur die Qualität der Milch, sondern auch der Butter, insofern dieselbe durch den Geschmack zu beurteilen ist, nicht oder nur in geringem Grade durch das Futter zu beeinflussen ist, und unsere

¹) cfr. 13. Beretning fra kgl. Veterin. Landbohöjskoles Laboratorium for landökonomiske Forsög. Kjöbenhavn 1888. Ref. BIEDERMANNS Centralbl. XVIII, 1889, S. 524.

<sup>2) 28.</sup> Beretning etc. Kjöbenhavn 1893.

<sup>8) 22.</sup> Beretning etc. Kjöbenhavn 1891. Ref. Biedermanns Central-blatt XXI, 1891, S. 628.

oben besprochenen Untersuchungen gehen ja in derselben Richtung, so lässt es sich doch auch nicht läugnen, dass mehrere Untersuchungen vorliegen, die es wahrscheinlich machen, dass gewisse chemisch nachweisbare Veränderungen in der Butter mit dem Futter in genauem Kausalzusammenhang stehen.

Von den diesbezüglichen Untersuchungen erinnern wir namentlich an die Versuche von Klien 1) und von Heinbich. 2) Es fand hier in den Schwankungen der Verweisungszahlen des Butterfettes ein auffallender Parallelismus mit der Futterveränderung statt. Freilich war die Anordnung dieser Versuche durchaus nicht einwurfsfrei. Klien experimentierte mit einer Ziege, doch mag dies wohl für die vorliegende Frage weniger von Bedeutung sein; denn wenn auch die verschiedenen Tiersorten, sowie die verschiedenen Individuen eine verschiedene Fähigkeit zeigen mögen, den eventuellen Zusammenhang zwischen Futterstoff und Butterfett hervortreten zu lassen, so wird doch ein wirklich positives Resultat immer als Beweis für die Möglichkeit eines solchen Zusammenhanges dienen. Sowohl Klien wie Heinrich experimentierten zur Zeit nur mit einem Tier, und beide hatten den Versuch als Periodenversuch angelegt. Nun haben zwar die Untersuchungen von L. F. Nilson<sup>3</sup>) und anderen Forschern 4) gezeigt, dass andere Umstände als die Fütterung auf den Gehalt der chemischen Zusammensetzung des Milchfettes influieren, und zwar sowohl in regelmässigem Grade des Abstandes von dem letzten Kalben, wie in unregelmässigem Grade verschiedener Zufälligkeiten, wie kleinerer, vorübergehender Unwohlbefinden. Obgleich also ein nach dem Periodensystem angelegter Versuch auch in dieser Frage nicht vollständig gegenbeweisend sein kann, so sind doch die Ergebnisse der Klien'schen, sowie der Heinrich'schen Versuche derart, dass sie eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich haben und dass man sie jedenfalls nicht ohne weiteres vernachlässigen In noch höherem Grade wird die Möglichkeit vom kann.

2) Milchztg. XX, No. 76, 23. Septbr. 1891, S. 211-213.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung XIII, 1889, S. 1287.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Meddellanden från königl. landtbruks-akademiens experimentalfält No. 2. Stockholm 1887. Ref. BIEDERMANNS Centralbl. XVII, 1888, S. 171. 4) Z. B. Schrodt und Henzold: Landw. Versuchs-Station 1871, Bd. XXXVIII, S. 349.

direkten Übergange gewisser Futterstoffbestandteile in die Milch durch die neulich veröffentlichten Versuche, die V. Stein¹) in Dänemark angestellt hat, dargelegt. Hiernach konnte man selbst bei einer längere Zeit andauernden Fütterung mit bis 2.5 kg Sesamkuchen täglich pro Kuh nicht die für das Sesamöl charakteristische Baudonin'sche Reaktion in der Butter nachweisen. Als denselben Kühen aber eine Gabe von 1 kg Baumwollsamenkuchen gereicht wurde, gab schon am dritten Tage nach dem Anfang der Fütterung die Butter einen deutlichen Ausschlag bei Anstellung der Beccht'schen Probe für Cottonoil, während diese Probe in den Fütterungsperioden ohne Baumwollsamenkuchen ganz negativ ausfiel.

Nun deuten freilich mehrere Umstände darauf hin, dass kleinere Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung des Butterfettes ohne merkbaren Einfluss auf den Geschmack und die Feinheit der Butter sind, und die Frage ist also in dieser Richtung von geringerer praktischer Bedeutung, aber dennoch glaubten wir, dass es wohl etwas Interesse haben mochte, zu sehen, ob die Fütterung mit dem Walfisch-Fleischmehle in den vorliegenden Versuchen eine nachweisbare Veränderung in den chemischen Eigenschaften des Butterfettes gehabt hat.

Wir haben gewünscht, bei dieser Gelegenheit von jeder Gruppe eine Durchschnittsprobe der Butter von den verschiedenen Fütterungsperioden in so allseitiger Richtung wie möglich untersuchen zu können, indessen mussten wir uns auf die Bestimmung der drei Konstanten: die Wollny'sche Zahl für den Gehalt an flüchtigen Säuren, die Köttstorffer'sche Verseifungszahl und die Jodzahl nach Hübl beschränken. Selbst diesen Plan haben wir leider nicht von Anfang an ganz durchführen können, denn teils brachten wir erst nach Anfang der zweiten Walfisch-Fleischfütterungsperiode am 3. Februar Durchschnittsproben der Butter von mehreren Tagen zu stande, teils vermissten wir von den früheren Perioden überhaupt Jodzahlbestimmungen.

Von der so wichtigen Vorbereitungsperiode mit gemeinschaftlicher Fütterung der beiden Gruppen haben wir nur von zwei aufeinander folgenden Tagen das Butterfett auf flüchtige Säuren und Verseifungswert untersucht und ebenfalls zwei Tage

<sup>1)</sup> Tidsskrift for Landsökonomie 1894, S. 664.

in der Zeit vom 10. Januar bis zum 3. Februar, wo die kleinste Ration vom Fleischfutter, 0.5 kg pro Tag, gegeben wurde. In den folgenden Perioden nahmen wir aber täglich nach der Butterung aus der gewogenen Butter eine Probe von ca. 25 g heraus. Für jede der Gruppen wurde auf diese Weise in ein dunkel und kühl gestelltes Glas ein Teil der gewonnenen Butter Nach dem Verlauf von einer zehntägigen Periode wurde der Inhalt der Gläser geschmolzen, das klare Fett filtriert, durchgemischt und zur Analyse abgewogen.

Die Wollny'sche und die Köttstorffer'sche Zahl bestimmten wir nach der Vorschrift Wollnys<sup>1</sup>) in einer und derselben Portion. 5 g Butterfett wurden mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge von ungefähr normalem Gehalt durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade verseift und unter Anwendung von Phenolphthalein mit halbnormaler Schwefelsäure zurück-Nach dem Neutralisieren wurde der Alkohol abdestilliert und unter abwechselnder Evakuation und Einleiten von kohlensäurefreier Luft zur Trockne verdampft, die Seife in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm halbnormaler Schwefelsäure versetzt und unter den von Wollny vorgeschriebenen Kautelen 110 ccm abdestilliert. Von dem gemischten Destillat wurden 100 ccm filtriert und mit 1/10 normaler Lauge titriert. Diese Bestimmungen wurden stets doppelt oder dreifach ausgeführt, und sind die Mittelwerte der gegenseitig übereinstimmenden Resultate in Tabelle XII (S. 306) aufgeführt.

Die Jodzahlbestimmungen wurden nach Hübls Methode ausgeführt, doch so, dass das Butterfett in 12 Stunden in Berührung mit dem Jodüberschusse gelassen wurde. Periode wurde die von Gantter vorgeschlagene Lösung in Kohlenstofftetrachlorid benutzt. Die zusammengehörenden Proben wurden stets gleichzeitig und nach derselben Methode bearbeitet.

Da in dieser Beziehung auch eine nähere Untersuchung des in Frage stehenden Futterbestandteiles wünschenswert erschien, namentlich um zu sehen, ob die drei genannten chemischen Konstanten des Butterfettes sich mit den entsprechenden Konstanten der im Walfisch-Fleischmehl vorhandenen Fettsubstanz parallel bewegen, wurde aus dem Fleischmehl eine hinreichende Menge Fett extrahiert und der näheren Untersuchung unter-

<sup>1)</sup> Separat-Abdruck aus der "Milchztg." 1888, No. 25 ff. Vorschrift 11.

worfen. Da ferner die Extraktion mit Äther und die mit Petroleumbenzin nicht unbedeutend verschiedene Zahlenwerte für den quantitativen Fettgehalt gab, erschien es nicht unwahrscheinlich, dass beiderlei Extrakte auch in ihren näheren chemischen Eigenschaften wesentlich verschieden sein würden. Es wurden daher die drei Konstanten sowohl für den Ätherextrakt wie für den Benzinextrakt festgestellt:

	Athyläther	Petroleumbenzin
Totalextrakt des Fleischmehls	28.74 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$23.34^{-0}/_{0}$
Wollnys Zahl	8.90 "	4.64 ,,
Köttstorffers Zahl	195.04 ,,	186.02 ,,
HUBLS Zahl	72.08 "	68.71 "

Tabelle XII. Chemische Untersuchung des Butterfettes.

Fütterung	Datum		LNYS ahl	Ko- TORFFE	rrs- rs Zahl	Jodzahl nach Hübl	
		A	В	A	В	A	В
Gemeinschaftlich $B = A$ $B = A + 0.5 \text{ kgW}$ $B = A + 1.0 \text{ kgW}$ $B = A + 1.5 \text{ kgW}$ $B = A + 1.5 \text{ kgW}$	9. Januar	25.9 26.8 25.65 25.65 25.95 25.55 24.75 25.35 25.0	27.6 27.0 25.8 25.7 25.7 25.25 23.55 24.25 24.4	222.8 224.3 222.8 222.5 222.4 222.3 223.6 225.9 225.9	222.5 226.3 222.6 221.7 222.3 221.0 223.6 224.3 225.8	   43.41 40.46 42.40 1) 38.36	45.40 43.61 45.84 1) 38.55

Der Gehalt dieser Fettsorte an flüchtigen Säuren war schon nach den seit Chevreul bekannten und von Steenbuch<sup>2</sup>) in Erinnerung gebrachten Thatsachen zu erwarten. Gegenüber der nicht unbedeutenden Wollny'schen Zahl scheint der geringe Wert der Köttstorffer'schen Verseifungsvahl auffällig, was wohl am nächsten durch die Annahme einer grösseren Menge Nichtfette in den Extrakten zu erklären ist. Auch die Jodzahl ist in Betrachtung der öligen Beschaffenheit des Extraktes auffällig klein.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für diese zehntägige Periode wurden die Jodzahlbestimmungen nach der Methode von Gantter mittelst einer Lösung von Jod in Kohlenstofftetrachlorid ausgeführt (cfr. Fresenius Zeitschr. 1893, XXXII, S. 181). — Die übereinstimmenden Doppeltbestimmungen ergaben für A 24.53, für B 24.51.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie 1888, Heft 3.

Wenn man aber nach dieser Zusammensetzung des Fleischmehlfettes erwartet, dass die Fütterung mit dem Fleischmehle in einer Erhöhung der Wollny'schen Zahl und einer Verkleinerung der Verseifungszahl und der Jodzahl der Butter in der B-Gruppe sich kundgeben will, so wird eine solche Annahme durch die Untersuchung nicht bestätigt.

Die Tabelle XII mit den Untersuchungsresultaten des Butterfettes zeigt nämlich für die zusammengehörenden Wollny'schen Zahlen der beiden Gruppen nur höchst unbedeutende und unsichere Differenzen. Die eine der zwei Einzelproben von der Vorbereitungszeit gab wohl für die B-Gruppe eine etwas grössere Zahl als für A, was vielleicht als eine ursprüngliche Disposition der B-Gruppe zur Produktion eines in flüchtigen Säuren reicheren Butterfettes zu deuten sein mag. Die vollständige Identität der Wollny'schen Zahlen für A und B in den nächsten Fütterungsperioden wäre alsdann auf eine die Wollny'sche Zahl herabdrückende Wirkung der Fleischmehlfütterung zu deuten, und es wäre in Übereinstimmung hiermit, dass in der Periode, wo die grösste Gabe von Walfisch-Fleischmehl gereicht wurde, gerade die Wollny'sche Zahl der B-Gruppe merkbar kleiner würde als in der A-Gruppe. Unter der Voraussetzung, dass den gefundenen Differenzen wirklich eine Bedeutung zuzuschreiben ist, hat sich die deprimierende Wirkung des Fleischmehls ziemlich lange nach dem Schluss der Fütterung hiermit gehalten. Wir möchten indessen nicht dazu raten, aus den kleinen Differenzen einen solchen Schluss zu ziehen, ehe dieselben durch andere ähnliche Versuche eine Bestätigung finden. Die nicht zu verkennende Regelmässigkeit, womit die Zahlen der beiden Gruppen sich zu einander verhalten, mögen aber zu weiteren Untersuchungen auffordern. Augenblicklich darf man aus dem vorliegenden Material nur schliessen, dass eine Erhöhung der Wollnyschen Zahl des Butterfettes nach der Fütterung mit dem Walfisch-Fleischmehl nicht eintrat, obgleich dieselbe, unter Voraussetzung eines direkten Überganges vom Futterfette in die Milch, wohl zu erwarten war.

Die Werte der Köttstorffer'schen Verseifungszahlen der beiden Gruppen sind einander so gleich, dass hier wohl nicht von einem Einfluss der Fütterung die Rede sein kann.

Die Jodzahlbestimmungen liegen leider nur in geringer Anzahl vor, und auch hier sind die zusammengehörigen Werte einander ziemlich gleich, doch kann es nicht der Aufmerksamkeit entgehen, dass während der drei zehntägigen Fleischmehl-Fütterungsperioden die Jodzahl des Butterfettes in der B-Gruppe merkbar grösser war, während diese Zahlen nach dem Aufhören der Fütterung mit Walfisch-Fleischmehl einander absolut gleich wurden Es mag hierin eine Aufforderung liegen zur weiteren Untersuchung, ob das Walfisch-Fleischmehl auf die Jodzahl des Butterfettes wirklich einen erhöhenden Einfluss ausübt; aus den vorliegenden Untersuchungen dürfen wir höchstens den Schluss ziehen, dass die zu erwartende Depression der Jodzahl des Butterfettes durch die geringe Jodzahl des Fleischmehlfettes nicht nachgewiesen ist.

Ein direkter Übergang des Walfisch-Fleischmehlfettes in die Milch liess sich also in den vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigen.

## Neuere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der roten Paprikaschote.

Von

#### BÉLA VON BITTÓ.

Der Ungar. Akademie der Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1894.

Im Anschlusse an frühere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der roten Paprikaschote<sup>1</sup>) habe ich nunmehr auch das Öl sowie die Kohlenhydrate des Samens eingehender untersucht. Über die ätherlöslichen Bestandteile des Paprikasamens sind in der Litteratur nur spärliche Angaben zu finden. wohl aus dem Grunde, weil bisher fast ausschliesslich die ganze Frucht zum Objekt der Untersuchung gemacht wurde und nicht deren einzelne Bestandteile gesondert untersucht wurden. Strohmer<sup>2</sup>) erwähnt in seiner Mitteilung über Paprika, dass der Hauptbestandteil des Ätherextraktes vom Paprikasamen ein "fettes Öl" ist, welches in 80% igem Weingeist nur sehr schwer in Lösung geht und von dem ein Gramm Substanz zum vollständigen Verseifen 201.9 mg KOH erheischt. Hier erwähnt er auch, dass der Ätherextrakt eine wahrscheinlich kampferartige mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindung von sehr stark brennendem Geschmack enthält. Beim Ausschütteln des Destillates mit Äther konnte diese Verbindung wohl ausgezogen werden, die nähere Untersuchung aber war aus dem Grunde unmöglich, weil beim Verdunsten des Äthers der grösste Teil der Verbindung sich verflüchtigte. Ein weiteres Resultat seiner Untersuchungen besteht darin, dass das mit Äther extrahierte Öl der Samen Palmitin-. Stearin- und Ölsäure enthält.

<sup>1)</sup> Siehe "Landw. Versuchs-Stationen" XLII, p. 369-379.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Chemisches Centralblatt 1884, p. 557.

Meine Untersuchungen bezweckten in erster Linie den qualitativen Nachweis und, wo dies möglich war, auch die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Ätherextraktes 1) auszuführen. Es ergab sich hierbei, dass der grösste Teil der freien Säuren des Ätherextraktes aus Palmitinsäure. der kleinere Teil hingegen aus Ölsäure und Stearinsäure besteht. Die Hauptmenge der Glyceride macht das Triolein aus, gemengt mit sehr wenig Tripalmitin und Tristearin; aller Wahrscheinlichkeit nach ist auch Butter- und Capronsäure in Spuren vorhanden. Es gelang mir ausserdem noch eine Verbindung von äusserst brennendem Geschmack daraus zu isolieren, deren beim Erhitzen entstehende Dämpfe die Schleimhäute heftig reizen. Leider war die Menge der von mir isolierten Verbindung so gering, dass ich von der weiteren Untersuchung vorläufig Abstand nehmen musste. Aus den bisherigen Versuchen scheint soviel hervorzugehen, dass die Verbindung bei weitem nicht so flüchtig ist, wie die von Strohmer erwähnte; es geht dies schon daraus hervor, dass die einzelnen Operationen bei ihrer Darstellung am warmen Wasserbade ausgeführt wurden. Der Extrakt enthält von Farbstoffen besonders Chlorophyll; flüchtige Verbindungen konnten dagegen in nennenswerter Menge nicht nachgewiesen werden.

Über die allgemeinen Eigenschaften und die Elementarzusammensetzung des Ätherextraktes.

Eine grössere Quantität sehr vorsichtig getrockneter Samen gab mit Äther bis zur Erschöpfung extrahiert ein gelblichbraunes, ziemlich leicht bewegliches Liquidum von angenehmem aromatischem Geruch, welches ich kurz Capsicumsamenöl nenne. Dieses Öl verliert im Vakuum neben Schwefelsäure, sowie beim Stehen an der Luft seine gelblich-braune Farbe sehr bald und wird grün. Das spezifische Gewicht des Öles beträgt als Mittel zweier Bestimmungen bei 15.5° C 0.91095; Jodzahl nach v. Hubl 119.5; Köttsdorfer'sche (Verseifungs-)Zahl: 187.2.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werte erhalten: 0.1700 g Öl gaben 0.1740 g  $H_2O$  und 0.4760 g  $CO_2$ , entsprechend 0.0193 g H und 0.1298 g C, hieraus berechnet sich: für  $H=11.35\,^{\circ}/_{o}$ , für  $C=76.35\,^{\circ}/_{o}$ .

<sup>1)</sup> Ich bemerke schon hier, dass ich von nun an den Ätherextrakt des Paprikasamens als Öl des Paprikasamens anspreche.

Die Bestimmung der freien Fettsäuren des Öles.

Die Menge der freien Fettsäuren des Öles wurde derart bestimmt, dass ein abgewogenes Quantum Ätherextrakt oder eine bestimmte Menge des von einer chemischen Fabrik für mich dargestellten Capsicumsamenöls in einem Gemisch von Äther und Alkohol gelöst und mit einer ca. 1/2 norm. alkoholischen Kalilauge oder aber mit 1/10 norm. Lauge titriert wurde. Die erhaltenen Werte wurden aus später zu erörternden Gründen auf Palmitinsäure berechnet.

I. Versuch. 5 g lufttrockener Samen (Feuchtigkeitsgehalt = 8.35 % gab nach dem Trocknen mit Äther extrahiert 1.23 g Öl, welche Menge zur Neutralisation der freien Säuren 5.7 ccm 1/10 norm. Lauge beanspruchte. Dieser Laugenmenge entspricht 0.032 g Palmitinsäure. Daraus berechnet enthält der lufttrockene Same 0.64%, der trockene Same hingegen 0.70%, das Öl 2.76 % freie Fettsäure in Palmitinsäure ausgedrückt.

II. Versuch. Bei der zweiten Bestimmung wurde das im grossen dargestellte Öl verwendet; 6.044 g des Öles brauchten zur Neutralisation 1.65 ccm einer alkoholischen ca. halbnormalen Kalilauge. 1) Der verbrauchten Kalilauge entsprechen 0.03638 g KOH oder 0.1658 g Palmitinsäure. Aus diesen Zahlen lässt sich für die Samen (bei 8.35% Feuchtigkeitsgehalt und 23.16%). Ätherextrakt) respektive für das Öl folgende Fettsäuremenge, in Palmitinsäure ausgedrückt, berechnen:

freie Fettsäuren in den urprünglichen Samen 0.640/o. ", trockenen Samen .  $0.69^{0}/_{0}$ , im Öl . . . . . . . . . .  $2.74^{0}/_{0}$ 

Als Mittelzahlen aus den zwei ausgeführten Bestimmungen erhalten wir folgende:

> freie Fettsäuren in den ursprünglichen Samen 0.64%, trockenen Samen . . 0.70%, im Öl (Ätherextrakt). . .  $2.75^{\circ}/_{0}$ .

Bei der qualitativen Untersuchung der freien Fettsäuren verfuhr ich derart, dass ich die ätheralkoholische Lösung des Extraktes in der Kälte mit Kalilauge neutralisierte, das Lösungsmittel am Wasserbade abdestillierte, die unverändert gebliebenen Glyceride durch mehrmaliges Ausschütteln mit Petroleumäther entfernte und aus der zurückgebliebenen Seife die Bleisalze darstellte. Die Bleisalze wurden behufs Entfernung des ölsauren Bleies mit Äther extrahiert. Der in Äther unlösliche Teil wurde

<sup>1) 1</sup> ccm dieser alkoholischen Kalilauge enthielt 0.02205 g KOH.

mit Salzsäure versetzt und das so erhaltene, Ölsäure nicht mehr enthaltende Fettsäuregemenge durch fraktioniertes Ausfällen mit Baryumacetat in vier Teile geteilt. Aus diesen Fraktionen wurden die Fettsäuren freigemacht und deren Schmelzpunkt, sowie die Krystallform, mikroskopisch bestimmt. Die erste Fraktion zeigte den Schmelzpunkt der Stearinsäure (69°), die letzte den der Palmitinsäure (62°). Die zwischen liegenden Fraktionen ergaben Schmelzpunkte, welche den Gemengen von Palmitin- und Stearinsäure entsprechen. Die mikroskopische Vergleichsuntersuchung bestätigte die hier vorliegenden Daten.

Das im Äther gelöste Bleisalz wurde nach Verjagen des Äthers mit Salzsäure zerlegt, um als Barytsalz das Material zur Analyse wie Ausführung der Elaidinsäurereaktion zu geben. Der Umstand, dass das Bleisalz in Äther löslich ist, sowie die daraus dargestellte Ölsäure die Elaidinreaktion giebt, ferner die Zusammensetzung des Barytsalzes (Ba = 19.50%) beweisen zur Genüge, dass Ölsäure vorliegt.

In Anbetracht dessen, dass eine quantitative Abscheidung von Fettsäuren mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, welche eben auch beinahe unüberwindlich sind, musste von deren quantitativer Bestimmung Abstand genommen werden. Überdies konnte ich mich im Verlauf der Untersuchung davon überzeugen, dass der grösste Teil der freien Fettsäuren als Palmitinsäure, der kleinere als Stearin- und Ölsäure anzusprechen ist

### Zur Bestimmung der Glyceride.

Zur Bestimmung der Glyceride wurden abgewogene Mengen des Ätherextraktes mit überschüssiger Kalilauge verseift und hierauf aus der Menge des verbrauchten Kaliumhydroxydes die in der Substanz enthaltene gesamte Fettsäure berechnet. Zieht man die zur Neutralisation der in 100 Teilen Substanz enthaltenen freien Fettsäuren nötige Kaliumhydroxydmenge von jener ab, welche zur Verseifung der Gesamtfettsäuren nötig ist, so erhält man die zur Neutralisation der als Glyceride vorhandenen Fettsäuren nötige Menge KOH. Die gefundenen Fettsäuren wurden auf Ölsäure resp. auf Oleïn umgerechnet.

I. Versuch. 3.657 g des Ätherextraktes wurden mit 40.2 ccm ca. <sup>1</sup>/<sub>2</sub> n. Kalilauge <sup>1</sup>) verseift. Zum Zurücktitrieren der überschüssigen Kalilauge wurden 7.2 ccm einer <sup>1</sup>/<sub>2</sub> n.

 $<sup>^{1})</sup>$  12.7 ccm dieser Lauge entsprachen 10 ccm  $^{1}/_{2}$ n. Salzsäure, entsprechend 0.280 g KOH.

Salzsäurelösung verbraucht. Es wurden somit zur Verseifung der erwähnten Ölmenge 0.6846 g KOH verbraucht.

Für die in 100 Teilen enthaltenen Gesamt-

fettsäuren wurden demzufolge . . . . 18.7202 g KOH verbraucht, für die in 100 Teilen enthaltenen freien Fett-

0.5774 g KOH verbraucht, säuren wurden demzufolge . . . . somit verbleiben für die als Glycerid vor-

handenen Fettsäuren . . . . . . . 18.1428 g KOH.

Dieser KOH-Menge entsprechen 91.36 % Ölsäure und 95.23 % Oleïn. Die Glyceride wurden deshalb auf Ölsäure resp. Oleïn berechnet, da, wie aus dem folgenden ersichtlich sein wird, selbe zum grössten Teil aus Oleïn bestehen. Wenn die angeführten Werte auf Samen bezogen werden, welcher bei einem Gehalte von 18.35 % Feuchtigkeit 23.16 % Ätherextrakt enthält, so ergiebt sich folgendes Resultat:

Ölsäure im ursprünglichen Samen . . 21.16 %, Ölsäure im trockenen Samen . . . 23.09 %, Oleïn im ursprünglichen Samen . . .  $22.06^{0/0}$ , Oleïn im trockenen Samen . . . .  $24.06^{0/0}$ .

Zur Konstatierung dessen, dass hier thatsächlich Glyceride vorliegen, wurden diese rein dargestellt, und zwar wurde das nach der Neutralisation der freien Fettsäuren erhaltene Öl mit Petroleumäther ausgeschüttelt, und das Glycerin in diesem Rückstande nachgewiesen, indem der Rückstand mit Bleioxyd digeriert und mit Wasser extrahiert wurde. Die wässerige Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und zur Sirupkonsistenz eingedampft. Eine Probe des Sirups mit alkalischer Kupferlösung versetzt gab die für Glycerin charakteristische schöne blaue Farbe, wie auch am Platinblech erhitzt, Acroleingeruch. Bei der qualitativen Untersuchung der an Glycerin gebundenen Fettsäuren verfuhr ich wie folgt: Das Bleisalz wurde mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit Salzsäure zerlegt und die frei gewordene Säure zur Elaidinreaktion verwendet. Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Verbindung lag bei 45°, was der Elaidinsäure entspricht. Der in Äther unlösliche, wenig betragende Teil des Bleisalzes, auf seine Natur geprüft, erwies sich bei Bestimmung des Schmelzpunktes und der unter dem Mikroskop bestimmten Krystallform als ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure. Schon eingangs erwähnte ich, dass Strohmer ein "fettes Öl" als den Hauptbestandteil des Ätherextraktes ansieht. Dieses Öl stellte er in

der Weise dar, dass er den Ätherextrakt mit 80 % igem Weingeist behandelte. Das so erhaltene Öl erfordert nach seinen Angaben für je ein Gramm 201.9 mg KOH zur Verseifung. Als ich mit der Untersuchung der freien Fettsäure und der Glyceride begonnen hatte, war es mir klar, dass jenes Öl unreines Oleïn war, nicht aber eine bis dahin etwa unbekannte Substanz. Zur Klärung der Sache stellte ich das Öl rein dar, und zwar in der Weise, dass eine grössere Quantität des Ätherextraktes in einem Scheidetrichter 4-5 mal mit 80 % igem Weingeist und hierauf ein bis zweimal mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt wurde. Sowie dieserart die in Alkohol löslichen Substanzen zum grössten Teil entfernt waren, wurde der Rückstand — der teilweise auch in Alkohol löslich ist — in sehr wenig Äther aufgenommen und aus der Lösung mit überschüssigem, absolutem Alkohol abgeschieden. Das abgeschiedene Öl wurde im Vakuum getrocknet; es diente zur Bestimmung der Fettsäuren.

Die Untersuchung auf Ölsäure wurde in der oben erwähnten Weise ausgeführt, sie ergab, dass beinahe die ganze Menge der vorhandenen Fettsäuren aus Ölsäure besteht, indem nur sehr minimale Mengen von krystallisierbaren Säuren darin vorhanden sind, welch letztere wahrscheinlich aus Palmitin- und Stearinsäure bestehen; eine nähere Untersuchung letzterer war aber deren geringer Menge halber nicht ausführbar. Zur Bestimmung der Verseifungszahl dienten zwei Gramm des gereinigten Öles, es benötigte 0.3752 g KOH, woraus sich für die Verseifung von einem Gramm des gereinigten Öles 187.6 mg KOH berechnen, während das Olein in absolut reinem Zustand 190 mg bindet.

Der Nachweis des Glycerins und die mitgeteilten Zahlen beweisen zur Genüge, dass das fragliche Öl nichts anderes ist, als ein Oleïn, welches, je nachdem die Darstellung mit mehr oder weniger Sorgfalt ausgeführt wird, verschiedene Mengen fremder Stoffe enthält. Es ist auch hierdurch begründet, dass ich die Glyceride auf Trioleïn berechnet habe. Erwähnt sei noch, dass das Öl, welches wir als Oleïn ansprechen müssen, beim Trocknen im Vakuum seine intensiv gelbbraune Farbe in blassgrün verändert, offenbar infolge des geringen Chlorophyllgehaltes. Wie ich später gesehen habe, genügt zur Hervorufung dieser Farbenveränderung die länger andauernde Berührung der Glyceride mit der atmosphärischen Luft, wobei die grüne Farbe noch schöner, noch intensiver wird.

Über die wirksamen Stoffe des Paprikasamens.

Bei der Trennung der freien Fettsäuren des Öles der Paprikasamen von den Glyceriden beobachtete ich besonders dann, wenn die Glyceride bloss durch ein- bis zweimaliges Extrahieren mit Petroläther entfernt wurden, dass die erhaltenen freien Säuren sehr stark brennenden Geschmack besitzen. Diese Eigenschaft zeigten die bei der Neutralisation der freien Säuren erhaltenen Glyceride auch, aber verhältnismässig schwächer. Es war daher die Annahme gerechtfertigt, der wirksame Stoff besitze Säurecharakter: ist es doch nur so möglich, dass diese Substanz bei der Trennung neben den freien Fettsäuren erscheint. Vorversuche zeigten, dass die Alkalisalze des wirksamen Stoffes sehr leicht zersetzlich sind, dass das Aufbewahren derselben in wässeriger Lösung, sowie die Kohlensäure der Luft genügt, um deren Zerlegung zu bewirken.

Zur Darstellung dieser interessanten Substanz hielt ich vorläufig den folgenden Weg zum Ziele führend: Die ätheralkoholische Lösung einer grösseren Quantität des Öles wurde mit KOH in der Kälte neutralisiert, hierauf der Äther und Alkohol abdestilliert, die Seife in Wasser gelöst und die Lösung, welche die Glyceride suspendiert enthielt, mit bei 55° siedendem Petroläther behufs Entfernung der letzteren ausgeschüttelt. Seifenlösung wurde hierauf mit Äther extrahiert. In der Weise konnten nach öfterem Aufschütteln aus 100 g Öl (Ätherextrakt) etwa 0.2 g wirksamen Stoffes (natürlich in unreinem Zustand) erhalten werden. Der wirksame Stoff wurde von der anhaftenden geringen Menge der Seife durch Lösen in Chloroform getrennt. Die gereinigte Substanz reagiert sauer und ist krystallinisch, die Krystalle sind von weisser Farbe, in Chloroform und Äther sehr leicht, in Petroleumäther ziemlich löslich, schwer löslich hingegen in absolutem Alkohol: Wasser nimmt nichts davon auf. Im Alkali löslich, scheidet sie sich aber beim Einleiten von CO. aus der Lösung aus. Sie besitzt einen äusserst heftigen brennenden Geschmack und entwickelt beim Erhitzen sehr unangenehme, die Schleimhäute sehr stark angreifende Dämpfe.

Die eingehende Untersuchung der fraglichen Verbindung konnte ich wegen mangelnden Materials, wie auch deshalb nicht ausführen, weil die beschriebene Darstellungsmethode noch einiger Veränderungen bedarf, damit sie auch bei Herstellung grösserer Mengen benutzt werden könne. Ich hoffe auf diese Verbindung bald zurückkommen zu können.

Beiträge zur Kenntnis der Farbstoffe des Öles der Paprikasamen.

Die freien Fettsäuren des Öles besitzen gewöhnlich eine lebhaft grüne, von Chlorophyll herrührende Farbe; es gelang mir nämlich bei der spektroskopischen Untersuchung dieser Lösungen immer die für das Chlorophyll charakteristischen Absorptionsspektra zu bekommen. Besonders charakteristisch war der Absorptionsstreifen im roten Teil des Spektrums, welches bei 30 lag, D = 50 gesetzt; vollständig entsprechend jenen Absorptionsstreifen, welche die behufs Vergleichung dargestellten Chlorophylllösungen zeigten. Natürlich waren ausser diesem Absorptionsstreifen auch noch andere, besonders vom grünen bis ins violette sichtbar, die aber alle nach den angewendeten Lösungsmitteln und Konzentration eine Verschiebung erlitten, gerade so wie dies beim reinen Chlorophyll beobachtet werden kann. Die Glyceride, von deren dunkelbrauner Farbe, sowie dem Übergang ins grüne schon die Rede war, zeigen das früher erwähnte Absorptionsspektrum auch, und zwar bei 30 einen schwachen Streifen, D = 50 gesetzt, und von 90 event. 95 eine vollständige Absorption. Das ursprüngliche braune Öl zeigt auch ähnliche Absorptionsstreifen, deren Grenzen aber mit Sicherheit nicht bestimmt werden konnten.

Über nicht verseifbare Substanzen des Öles der Paprikasamen.

Höhere Alkohole, Cholesterin, organische Schwefelverbindungen u. s. w. konnten nicht nachgewiesen werden.

Über den Lecithingehalt des Öles der Paprikasamen sowie der Samen selbst.

Der Lecithingehalt des Öles wurde durch Zusammenschmelzen desselben mit Soda und Salpeter derart bestimmt, dass die aus der Schmelze abgeschiedene Phosphorsäure als Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gewogen und das Gewicht mit dem Faktor 7.2703 multipliziert wurde. In dieser Weise wurden aus 17.424 g Öl 0.004 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> erhalten; dieser Magnesiapyrophosphatmenge entsprechen 0.0063 °/<sub>0</sub> org. Phosphor, resp. 0.166 °/<sub>0</sub> Lecithin.

Zur Bestimmung des Lecithingehaltes der Paprikasamen diente nur die Schulze und Steiger'sche Methode mit jener

Modifikation, die ich jüngst empfohlen habe. 1) Es ergab so für die Samen ein Lecithingehalt von 1.85%, resp. 1.79%, woraus sich der durchschnittliche Lecithingehalt der trockenen Samen mit 1.82 % berechnet.

Auch im alkoholischen Extrakt der Paprikasamen bestimmte ich den Lecithingehalt. Der bei diesen Bestimmungen benutzte alkoholische Extrakt wurde derart bereitet, dass die mit Äther vollständig extrahierten Samen nachher bis zum Erschöpfen mit Alkohol ausgezogen wurden, wobei 7.18% alkoholischer Extrakt erhalten wurde. Mit der Lecithinbestimmung alkoholischen Extrakt wollte ich nur den Beweis führen, dass das Lecithin mit Alkohol auch nur sehr schwer in Lösung geht und nur durch sehr häufiges Auskochen der Samen die wahre Lecithinmenge ermittelt werden kann. Die gewonnene Lecithinmenge war eine bedeutend kleinere, als nach der direkten Bestimmung im Samen bei der Benutzung der von mir modificierten Schulze und Steiger'sche Methode. 1.724 g alkoholischen Extraktes gaben 0.012 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, entsprechend 0.083 g Lecithin. Hieraus berechnet sich der Lecithingehalt des alkoholischen Extraktes mit 5.06%. Da die Samen 7.18% alkoholischen Extrakt geben, so berechnet sich für die Samen folgender Lecithingehalt: in der lufttrockenen Substanz 0.36%, in der trockenen Substanz 0.40%. Die im Ather- und Alkoholextrakt gefundenen Lecithinmengen summiert ergeben als Gesamtlecithingehalt der Samen folgende Zahlen: Samen im lufttrockenen Zustand 0.40 %, Samen im getrockneten Zustand 0.49 %. Wenn wir nämlich die aus dem Öl der Paprikasamen erhaltene Lecithinmenge von 0.17 % auf Samen umrechnen, den Ätherextrakt der Samen (das Öl) auf 23.16% gesetzt, bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 8.35 %, 2) so bekommen wir 0.039 % mit Ather extrahierbaren Lecithin auf lufttrockenen Samen berechnet, resp. 0.043 % im trockenen Samen. Es ist somit ersichtlich, dass der Lecithingehalt des Samens, direkt bestimmt, beinahe viermal so gross ist, wie nach der bisher im Gebrauch stehenden Methode.

2) Diese Zahlen wurden bei der Analyse des Samen erhalten; die bezüglichen Daten finden sich im Kapitel über die Kohlenhydrate.

<sup>1)</sup> Litteratur: Schulze und Striger, Über den Lecithingehalt der Pflanzensamen. Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, p. 365. Schulze und Frankfurt, Über den Lecithingehalt einiger vegetabilischer Substanzen. Landw. Versuchs-Stationen XLIII, p. 307. v. Bittó: Über die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzenbestandteile. Zeitschr. f. physiol. Chemie XIX, p. 488 und Mathemat. Naturw. Ber. aus Ungarn XII, p. 36.

Über die Kohlenhydrate des Paprikasamen.

Schon in meiner ersten Mitteilung¹) findet sich eine Analyse des Samen nach der Henneberg'schen Methode. Bei dem Umstande, dass diese Angaben zur Kenntnis der Zusammensetzung des Samen von Bedeutung sind, sehe ich mich veranlasst, vor der Behandlung der Kohlenhydrate auf diesen Gegenstand zurückzukommen und auch gleichzeitig die nötigen Ergänzungen vorzunehmen. Zur Ausführung der Untersuchungen wurden Samen anderer Provenienz benutzt, ich bezog dieselben von einer hiesigen Samenhandlung unter den Namen "grosser roter ungarischer Paprika" und führte die Analyse nach der Henneberg'schen Methode noch einmal aus. Sie ergab folgendes Resultat:

	Jetzige . fü	-	Mittelzahlen aus der jetzigen und früheren Analyse für			
	ursprüngl. Substanz	getrockn. Substanz	ursprüngliche Substanz	getrocknete Substanz		
	i	n 100 Ge	wichtstei	l e n.		
Feuchtigkeit Asche Atherextrakt Stickstoff haltige Substanz Nfreie Extraktivstoffe Rohfaser Stickstoff Proteïnstoffe N in Form von Amidverbindungen N in Form von Ammon-	8.35 4.03 23.16 17.83 27.17 19.46 2.85 2.80 0.086	4.40 25.27 19.45 29.64 21.23 3.11 3.05	8.93 3.98 23.75 17.21 28.55 17.58 2.75 2.73	4.37 26.61 18.34 31.36 19.30 3.02 2.99		
salzen	0.056	0.062	0.056	0.061		

Wenn wir die jetzt gefundenen Werte mit den zuerst mitgeteilten vergleichen, so finden wir, dass die Abweichungen bei den einzelnen Bestandteilen nur sehr geringe sind. Nur bei den stickstofffreien Extraktivstoffen und bei der Rohfaser sind die Differenzen grösser. Es ist wahrscheilich, dass die 1½ 0/0 ige Schwefelsäure und Kalilauge, welche zur Bestimmung der Rohfaser nach der Henneberg'schen Methode dient, die Faser derart heftig angreift, dass ein Teil derselben verändert wird.

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen XLII, p. 369.

Es schien daher geraten, die Rohfaser auch nach einer anderen Methode zu bestimmen, wozu mir jene von E. Schulze 1) als die zweckmässigste schien, bei welcher nämlich anstatt der 11/4 0/0 igen Schwefelsäure 2 0/0 ige Essigsäure genommen wird. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen:  $\frac{27.58}{28.32}$  27.95 %, welcher Rohfasermenge, auf Trockensubstanz berechnet, 30.50 % entsprechen. Werden vorstehende Werte für Rohfaser in Rechnung gestellt, so ergeben sich für die stickstofffreien Extraktivstoffe 20.19 %, bezogen auf Trockensubstanz, während nach den mit Schwefelsäure ausgeführten Bestimmungen an stickstofffreien Extraktivstoffen ungefähr 31 % erhalten wurden.

Dass die nach der Henneberg'schen Methode ausgeführte Analyse kein vollständiges Bild von der Zusammensetzung der Substanz giebt, ist klar, und müssen besonders diejenigen Substanzen näher definiert werden, welche bei der schon genannten Methode unter den Kollektivnamen stickstofffreie Extraktivstoffe zusammengefasst werden. Eine nähere quantitative Bestimmung schien erwünscht, werden doch diese Substanzen beim Arbeiten durch eine Differenzbestimmung erhalten, somit auch sämtliche Analysenfehler hier summiert. Zweifellos ist auch die Bestimmung der Rohfaser auf die Fluktuation dieser Zahl von Bedeutung, umsomehr, als wir ja für die Rohfaser auch sehr verschiedene Werte bekommen, je nach der angewendeten Qualität der untersuchten Substanzen. Die N-freien Stoffe sind auch qualitativ zu unterscheiden, wird doch unter diesem Namen alles das zusammengefasst, was in verd. Alkalien und Säuren, in Alkohol und Äther löslich, und was nicht Rohfaser, Protein, Fett oder Asche ist. Diese Substanzen können eben deshalb sehr verschiedenen Ursprungs sein und werden nur in besonderen Fällen bloss aus Kohlenhydraten bestehen. Mit dem Nachweise und der Bestimmung der Kohlenhydrate befassten sich viele Forscher; hierauf bezügliche Studien mit neuen Methoden sind in derart grosser Zahl zu finden, dass ich hier diese einzeln nicht berücksichtigen kann. In Bezug auf die hier vorliegenden Untersuchungen sind methodisch die wichtigsten die von Tollens und seinen Mitarbeitern stammenden Untersuchungen. 2)

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen XXXIX, p. 283. 2) Landw. Versuchs-Stationen XXXIX, p. 401.

Das Resultat meiner diesbezüglichen Untersuchungen fasse ich kurz in dem folgenden zusammen: Die durch die modifizierte Rohfaserbestimmung auf 20.19 % reduzierte Menge N-freier Stoffe besteht nur zum Teil aus Kohlenhydraten. Ein wahres Kohlenhydrat scheint nur in Spuren vorhanden zu sein, nämlich entweder Dextrose, oder ein Kohlenhydrat, welches bei der Hydrolyse Dextrose giebt. In grösserer Menge enthält der Samen Pentosen. Galaktose, Seminose (Mannose), Stärke, Rohrzucker etc. waren nicht nachweisbar. Es ist somit wahrscheinlich, dass die Pentosen und die geringe Menge Dextrose als Bestandteil eines komplizierteren Kohlenhydrates aufzufassen sind.

Der Gang der Analyse war folgender:

Zum Nachweis der wahren Kohlenhydrate mittelst der Lävulinsäurereaktion wurden in einem Falle 5, im zweiten Falle 50 g Samen ähnlich behandelt, wie dies Tollens und seine Mitarbeiter vorschreiben. Trotz der im letzteren Falle genommenen grossen Menge konnte nur eine ganz geringe Menge Silbersalz erhalten werden, somit musste die Ausführung der Analyse des Silbersalzes unterbleiben. Da aber das erhaltene Silbersalz in beiden Fällen unter dem Mikroskop die für das lävulinsaure Silber charakteristischen Sechsecke zeigte, so muss ich vorläufig die Gegenwart einer wahrscheinlich ganz geringen Menge eines wahren Kohlenhydrates als feststehend annehmen.

Zum Nachweise der Dextrose, resp. eines die Dextrosegruppe enthaltenden Kohlenhydrates, nahm ich 10 g Samen und behandelte diese derart, wie es schon von den genannten Autoren vorgeschrieben wurde. Ich erhielt wohl eine ganz geringe Menge zuckersauren Silbers, welche, unter dem Mikroskop mit zur Kontrolle dargestelltem zuckersauren Silber verglichen, diesem vollkommen ähnlich war. Es war mir auch nicht möglich, bei Bearbeitung von 50 und mehr Grammen soviel Silbersalz zu bekommen, als zur Silberbestimmung nötig ist.

Die Prüfung auf Rohrzucker nahm ich nach E. Schulze<sup>1</sup>) vor. Die Untersuchung ergab ein negatives Resultat, indem nicht die geringste Spur des Rohrzuckers aufgefunden werden

<sup>1)</sup> E. Schulze, Landw. Versuchs-Stationen XXXIV, p. 408.

Ferner konnte weder die Galaktosegruppe mit der Schleimsäurereaktion, noch die Gegenwart der Mannose (Seminose) mit Hülfe ihrer Phenylhydrazinverbindung nachgewiesen werden.

Zum Nachweise der Lävulosegruppe besitzen wir heute noch keine analoge Methode. In gewissen Fällen lässt sich die Seliwanoff'sche 2) Farbenreaktion sehr gut benutzen; diese Reaktion, soweit eben unsere heutige Erfahrung reicht, entsteht nur bei Gegenwart der Lävulosegruppe. Der Samen mit verdünnter Salzsäure extrahiert und diese Lösung mit HCl mit dem Seliwanoff'schen Reagens gleich dicht gemacht und hierauf mit einigen Tropfen des jetzt erwähnten Reaktionsmittels versetzt, gab beim Erwärmen die für Lävulose charakteristische rote Farbenreaktion. Da aber das Verhalten der verschiedenen organischen Verbindungen gegen dieses Reagens doch noch nicht gehörig klargelegt ist, so will ich auch vorderhand aus dem Auftreten dieser Reaktion keine Schlüsse auf die Gegenwart der Lävulosegruppe ziehen.

Zum Nachweise der Pentaglykosen wählte ich gleich die quantitative Bestimmungsmethode mit Furfurolphenvlhydrazon. Zu diesem Behufe wurden 20 g Samen in einem ca. 250 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm einer Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.06 übergossen und diese aus einem auf 140°-160° erhitzten Ölbade abdestilliert. Sowie ein Tropfen des Destillates mit essigsaurem Anilin die bekannte Furfurolreaktion gab, wurde mittelst Tropftrichters Salzsäure hinein getropft, welche aus 1 Teil Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.06 und 2 Teilen Wasser bestand, und zwar wurde das Zutropfenlassen derart reguliert, dass soviel in den Kolben fliesse, als eben durch Destillation entfernt wird, zur Vermeidung der Zersetzung der Substanz. Sowie im Destillat mittelst essigsaurem Anilin kein Furfurol mehr nachweisbar war, wurde die Destillation unterbrochen, das Destillat mit Ca CO, neutralisiert und dann fraktioniert destilliert. Vor der Destillation wurde aber die Furfurollösung immer mit soviel Kochsalz versetzt, dass die Lösung damit gesättigt war. Auf diese Weise gelang es mir, sämtliches Furfurol nach 2-3 maligem Destillieren in 2-3 ccm Flüssigkeit zu

<sup>2)</sup> Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen XXXIX, p. 421 und Bericht der deutsch-chemischen Gesellschaft XX p. 181. Dieses Reagens besteht aus 0.5 g Resorcin + 30 ccm Wasser + 30 ccm verdünnter Salzsäure.

sammeln. Die Furfurollösung wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, wobei eine bedeutende Menge des Furfurolphenylhydrazons entstand. Vom Niederschlag wurde die Flüssigkeit nach ½ stündigem Stehen abfiltriert, ersterer ausgewaschen und dann nach Tollens Vorschrift getrocknet und gewogen. Ich erhielt so aus 20 g Samen 1.062 g Furfurolphenylhydrazon, woraus sich 0.573 g Furfurol berechnet (mit Anwendung des Faktors 0.516). Da nun die Pentaglykosen im Durchschnitt 52.50 % Furfurol geben, so sind hier 1.091 g Pentaglykosen vorhanden = 5.45 % woraus sich 4.79 % Pentosen berechnen.

In neuerer Zeit wurde aber auch die von Chalmot, Flint und Tollens ausgearbeitete Methode 1) eingeführt, die ich bei der Pentosebestimmung in den Paprikasamen gleichfalls versuchte. Zu diesem Behufe wurde in einem ca. 300 ccm fassenden Kolben 10 g Paprikasamen mit 100 ccm einer Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.06 versetzt und aus einem Ölbade bei einer Temperatur von 150-160° destilliert. Nachdem beiläufig 30 ccm abdestillierten, ersetzte ich die abdestillierte Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure gleichen spezifischen Gewichts mittelst eines Tropftrichters. Hierauf setzte ich die Destillation solange fort, bis mit einem in essigsaures Anilin getauchten Papierstreifen überhaupt noch eine Furfurolreaktion erhalten wurde. Als derart schon alles Furfurol abdestillierte. wurde das Destillat mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.06 auf 400 ccm gebracht und mit Soda neutralisiert; sodann wurde das Ganze mit einigen Tropfen Essigsäure ausgesäuert und das Furfurol mittelst essigsaurem Phenylhydrazin abgeschieden. Der aus Furfurolphenvlhydrazon bestehende Niederschlag wurde eine halbe Stunde lang fortwährend gerührt, dann auf ein getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und wie früher getrocknet.

Aus 10 g Samen konnten 0.726 g Furfurolphenylhydrazon gewonnen werden. Multipliziert man nach Chalmot, Tollens und Flint das Gewicht des erhaltenen Furfurolphenylhydrazons mit 1.13 und addieren wir noch die Konstante 0.0083 hinzu, so erhalten wir die Pentosen, hier also 0.8287, d. h. 8.29%. Hieraus erhalten wir die Pentosane ( $C_5H_8O_4$ ), wenn wir die Pentosen mit dem Faktor 0.88 multiplizieren. Es beträgt demnach in diesem Falle deren Menge 7.29%.

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen XLII, p. 398.

Der Nachweis der Stärke gelang mir nicht, wodurch das Resultat anderer Forscher bestätigt wird. Aus diesen Untersuchungen geschlossen, ist es wahrscheinlich, dass ein Teil der N-freien Extraktivstoffe aus einer pentose- eventuell auch dextrosehaltigen Substanz besteht.

### Über ein bisher unbekanntes Kohlenhydrat der Paprikasamen.

Die Erfahrungen, die ich beim Studium der Kohlenhydrate des Samens gesammelt habe und die zum Teil in dem Vorhergehenden behandelt wurden, legten mir den Gedanken nahe, ob es nicht etwa auf eine oder andere Art möglich wäre, aus den Samen ein genau charakterisierbares, bestimmte Eigenschaften besitzendes Kohlenhydrat zu isolieren. Zu diesen Versuchen liess ich vorläufig 3 kg fein gemahlener Samen mit Äther und Alkohol extrahieren. Die so präparierten Samen wurden dann mit 1½0/0 iger Kalilauge extrahiert. Die resultierende Lösung wurde nach dem Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge mit Salzsäure durch Alkohol gefällt, der so erhaltene Niederschlag mittelst Dekantation so lange gewaschen, bis er möglichst rein war. Zweckmässig ist es, den Waschwässern 25-30°/, Alkohol zuzusetzen, indem diese Substanz mit Wasser sehr stark aufschwillt und sich deshalb sehr schwer absetzt.

Ist dann die Substanz schon reiner, so kann natürlich auch die Menge des zugesetzten Alkohols erhöht werden, und zwar derart, dass die reine Substanz zum Schlusse auch mit reinem Alkohol und dann, um das Trocknen zu beschleunigen, mit Äther mehrere Male ausgewaschen wird. Das Waschen ist aber jedenfalls bis zum Verschwinden der Chlorreaktion fortzusetzen. Es gelang mir auf diese Art, aus 3 kg Samen 104 g einer Substanz zu isolieren, welche neben 30% Asche nur geringe Mengen von Stickstoff enthielt. Schon die vorläufige Untersuchung dieser Substanz liess es wahrscheinlich erscheinen, dass man es hier mit einem Kohlenhydrat zu thun hat, indem die erhaltene Substanz, mit Säuren gekocht, die Fehling'sche Lösung stark reduzierte; ferner gab sie mit Jod nach vorhergegangener Absorption eine Grünfärbung, welche rasch ins beständige Blau überging, gerade so, wie dies bei den Pflanzenschleimen der Fall ist.

Dieses Kohlenhydrat musste behufs Entfernung der Proteine und des freien Alkalis, welches noch darin eingeschlossen war, einer abermaligen Reinigung unterworfen werden. Zu diesem Behufe versetzte ich die Substanz mit soviel Wasser, dass dasselbe mit dem eingeschlossenen Alkali eine 2-30/a ige Alkalilösung gebe, dann wurde das Ganze auf einem Wasserbade in mässiger Wärme mehrere Stunden lang digeriert. Hierauf wurde die Kalilösung abgegossen und das ungelöst gebliebene mehrere Male mit Wasser ausgewaschen. Nachdem die erhaltene Lösung, sowie die Waschwässer vereinigt waren, wurde das Ganze mit HCl neutralisiert und mit Alkohol ausgefällt. Nachdem der Niederschlag nach der schon oben angeführten Methode ausgewaschen war, erhielt ich die erste, etwas bräunliche Fraktion, welche die Hauptmenge der stickstoffhaltigen Substanzen enthielt, wie dies auch aus der Analyse hervorgeht, indem 1.94% Stickstoff nachgewiesen werden konnte. Der schon früher erwähnte ausgewaschene Rückstand wurde nunmehr mit 11/00/niger Kalilauge abermals extrahiert und im übrigen so behandelt, wie dieses bei der ersten Fraktion erwähnt wurde. Dabei erhielt ich die Mittelfraktion, welche im feuchten Zustande schön weiss war, getrocknet aber einen Stich ins Graue zeigte. Diese Fraktion enthielt Stickstoff nur mehr in Spuren, sie diente eben deshalb zu den Bestimmungen.

Der bei der Darstellung der Mittelfraktion zurückgebliebene unlösliche Rückstand gab auf ähnliche Weise behandelt die dritte, letzte Fraktion, welche aber schon eine ziemlich intensiv braune Farbe zeigte.

Die Eigenschaften der erhaltenen Substanz sind kurz folgende: Das Kohlenhydrat ist weder in kaltem, noch im warmen Wasser löslich, sondern schwillt darin bloss auf. Mit Jod giebt es eine vorübergehende Grünfärbung, welche rasch ins Blaue übergeht und längere Zeit beständig bleibt; mit Chlorzinkjodjodkali war keine Reaktion zu erzielen. Nach vorhergegangenem Kochen mit Säuren reduziert es die Fehling'sche Lösung sehr stark. Hierauf untersuchte ich dieses Kohlenhydrat auf die einzelnen Kohlenhydratgruppen, und zwar in erster Linie auf Pentosen, nachdem ich bei der Vorprüfung mit Salzsäure eine starke Furfurolreaktion bekam. Genau 1 g Substanz gab bei der quantitativen Furfurolbestimmung nach Chalmot, Tollens und

FLINT¹) 0.487 g Furfurolphenylhydrazon, woraus 0.5586 g Pentosen = 55.86% berechnet wurden. Auf Pentosane umgerechnet erhalten wir also 49.15%. Hierauf versuchte ich den Nachweis der Lävulinsäure respektive der Lävulinsäure gebenden Kohlenhydrate. Da ich aber leider im ganzen nur sehr wenig Material zur Verfügung hatte, war es mir nicht möglich, mehr als 1 g Substanz zu den einzelnen Versuchen zu verwenden. Bei Anwendung dieser Menge gelang es mir auf die im vorhergehenden Abschnitt angedeutete Weise, sehr wenig lävulinsaures Zink zu bekommen, welches mit salpetersaurem Silber behandelt lävulinsaures Silber gab, welches aber der geringen Menge halber nur mikroskopisch mit lävulinsaurem Silber verglichen und identifiziert werden konnte. Von einer quantitativen Silberbestimmung musste aus den früher erörterten Gründen vorläufig Abstand genommen werden. Nachdem auf diese Art die Gegenwart eines Lävulinsäure gebenden Kohlenhydrates, wenn auch nicht mit voller Sicherheit, so doch mit grosser Wahrscheinlichkeit nachgewiesen wurde, war es nötig, sich auch bezüglich dessen zu orientieren, welcher Gruppe dieses Kohlenhydrat angehört. Auf die in dem vorhergehenden angedeutete Weise war weder Zuckersäure (Dextrose), weder Mannose (Seminose), noch Lävulose (mit dem Seliwanoff'schen Reagens) nachweisbar. Aus diesem Grunde war es auch naheliegend, dass durch die Anwesenheit der Galaktosegruppe die Lävulinsäurereaktion hervorgerufen wurde. Es gelang mir in der That, auf bekannte Art Schleimsäure nachzuweisen. 1.215 g Substanz gab 0.004 g Schleimsäure, entsprechend 0.33% Galaktose.

Es sei mir noch gestattet zu erwähnen, dass die geringe Menge Schleimsäure auch die für diese Säure charakteristische Eigenschaft zeigte, nämlich die Löslichkeit in kohlensaurem Ammon, sowie die Fällbarkeit aus dieser Lösung mit Salpeter-Resumieren wir die bisherigen Resultate der Untersuchungen, so finden wir, dass die Paprikasamen ein aus einer Pentose und auch wahrscheinlich Galaktosegruppe bestehendes Kohlenhydrat enthalten, welches durch Behandeln mit Kali den Samen entzogen werden kann, und dass diese Substanz hinsichtlich seiner Eigenschaften zu den Pflanzenschleimen gehört, weshalb selbe vorläufig am zweckmässigsten Capsicumsamenschleim genannt werden könnte. Die Aufgabe weiterer Untersuchungen wird es sein, diejenigen Fragen zu beantworten, die

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen XLII, p. 381.

vorderhand mangels genügenden Materials nicht näher ins Auge gefasst werden konnten. Als solche Fragen sind zu betrachten: die Bestimmung der Elementarzusammensetzung sowie der Molekulargrösse, ferner die Feststellung, ob wir es hier mit Arabinose oder Xylose oder etwa gar mit einem anderen, fünf Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenhydrat zu thun haben. Es muss ferner der absoluten Sicherheit halber die Galaktose, sowie die Lävulinsäurebestimmung mit grösseren Mengen wiederholt werden. Die Resultate werden seiner Zeit mitgeteilt werden.

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Samenlager.

In meiner ersten Mitteilung¹) habe ich bloss die nach der Weender Methode ausgeführte Analyse der Samenlager veröffentlicht, und zwar aus dem Grunde, weil mir kein Material zur Verfügung stand. Es war deshalb erwünscht, diese Analyse zu wiederholen und zu ergänzen, umsomehr, als es wahrscheinlich war, dass die ersten Angaben aus dem bereits angeführten Grunde nicht einem wirklichen Durchschnitt entsprechen. Das Ergebnis der diesbezüglichen Untersuchungen ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

	Neue A	Analyse	Mittelzahlen aus den neuen und früheren Analysen			
,	aus der ur- sprünglichen Substanz	in der ge- trockneten Substanz	in der ur- sprünglichen Substanz	in der ge- trockneten Substanz		
	i	n 100 Ge	wichtsteilen.			
Fenchtigkeit Asche Ätherextrakt Nhaltige Substanz Rohfaser Rohfaser mit Essigsäure und KOH Protein Proteinstickstoff Amidstickstoff Ammoniakstickstoff Nfreie Extraktivstoffe	12.14 10.42 7.46 27.16 9.82 9.42 13.94 2.23 0.224 0.196 33.39	11.86 8.49 30.92 11.18 10.72 15.86 2.54 0.254 0.223 38.01	12.40 10.03 6.82 26.05 10.80 	11.45 7.77 29 77 12.33 		

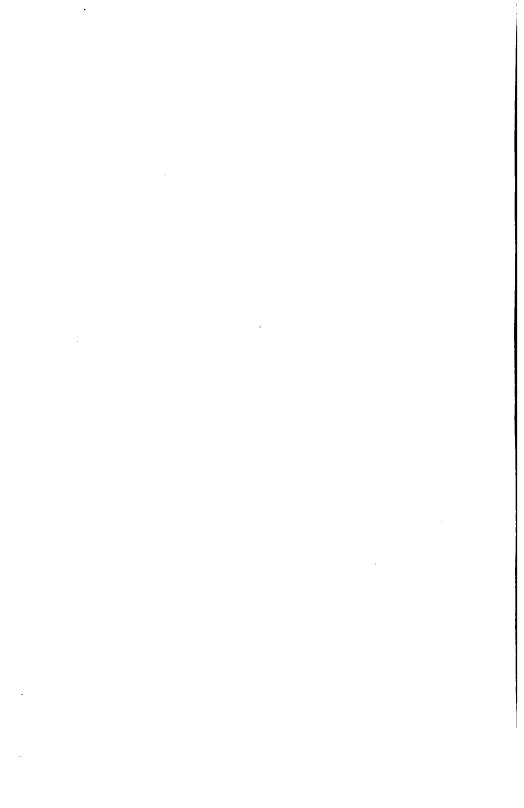
<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen XLII, p. 373.

#### Die Zusammensetzung der Asche:

												Asche	Reinasche
												°/o	<sup>0</sup> / <sub>0</sub>
$K_2O$	•											54.69	66.06
Na <sub>2</sub> O												<b>3.68</b>	4.44
MgO								٠.				<b>3.</b> 28	3.97
CaO												3.89	4.70
$Fe_2O_3$												0.73	0.88
$Al_2O_3$												Spuren	Spu <b>ren</b>
MnO												"	. 77
$CO_2$												17.22	
$P_2O_5$												7.79	8.75
$SO_3$												6.89	8.32
Cl												2.39	2.89
SiO <sub>2</sub>												3.08	3.72
Dem C	hl	or	äqı	ıiv:	al.	Me	nge	Sa	ue	rsto	ff	0.54	0.65
Lecith	in	ir	n l	uft	tro	ck	ene	n S	Ban	en	lag	er	4.65
"		,	, t	roc	cke	ner	ı			,,			5 <b>.2</b> 9
	1	Me	nge	n	Le	citl	nin	en	tsp	rec	he	a 0.178%	, resp. $0.202^{\circ}/_{\circ}$ Phosphor

Diesen Mengen Lecithin entsprechen 0.178%, resp. 0.202% Phosphor. Cholesterin war im Samenlager nicht zu finden.

Budapest, Chemische Reichsanstalt.



# Über den Einfluss anstrengender Bewegung auf die Milchproduktion.

Von

Dr. THEODOR HENKEL, Fabrikdirektor in Schüttendobel (Allgäu).

Bekanntlich sind Qualität und Quantität der abgesonderten Kuhmilch von einer grösseren Anzahl von Faktoren abhängig, nämlich Individualität und Rasse, Alter, geschlechtliche Thätigkeit und Laktationsperiode, Haltung und Fütterung und Bewegung. Die Angaben über den Einfluss des letztgenannten Faktors sind spärlich und zum Teil widersprechend, während über den Einfluss der anderen angeführten Faktoren zahlreiche und umfassende Untersuchungen vorliegen.

MARTINY führt in seinem Buche "Die Milch" die bis zum Jahre 1871 bekannt gewordenen Untersuchungen einzeln auf. 1)

Die angeführten Ermittelungen über die Zweckmässigkeit der Verwendung von Milchvieh zur Arbeit erstreckten sich meist über einen längeren Zeitraum, und wurde in erster Linie die Menge der gewonnenen Milch berücksichtigt. Nur die Untersuchungen von Chevalier und Henry beschäftigen sich mit der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Milch über-

<sup>1)</sup> ELSNEE v. Gronow, über die Arbeit der Kühe. — Janke, schles. landw. Zeitung 1860, No. 21, p. 82. — v. Babo, wer Kühe anspannt, der hat das billigste Fuhrwerk. — Landw. Anzeiger für Kurhessen III, Kassel 1857, No. 10, p. 73. — Kutschera, über die Verwendung der Melkkühe zum Zuge. — M. Borrosch, Centralblatt für die gesamte Landeskultur XII, Prag 1861, No. 10, p. 73. — Festschrift für die Mitglieder der XXI. Versammlung deutscher Land- und Forstwirte, Heidelberg 1860, p. 385. — Chevalier und Henry, Memoire sur le lait, angeführt bei Bouchardat und Quevenne "Du lait" II, p. 96.

mässig angestrengter Eselinnen (2), im Vergleich mit der von Eselinnen im gewöhnlichen Zustande (1). Die Analyse ergab in 1000 g:

(1) (2)
Butterfett . . . 1.1 1.3
Kaseïn . . . . 18.2 11.2
Milchzucker . . 60.8 59.0
Salze . . . . 3.4 6.1

Nach diesem Befunde zeigte die Milch der angestrengten Tiere eine geringe Zunahme an Fett, eine bedeutende Zunahme an Salzen (Asche), dagegen eine Abnahme an allen übrigen festen Milchbestandteilen und an Gesamttrockensubstanz. Etwas anders ist das Ergebnis, wenn die gefundenen Werte auf Trockensubstanz umgerechnet werden, wie weiter unten gezeigt werden soll. — Ferner beobachteten die Genannten auch, dass die Milch der übermässig angestrengten Eselinnen beim Erwärmen gerann.

MARTINY giebt seine Ansicht dahin ab, "dass auch die blosse Bewegung, selbst in mässiger Arbeit, den Milchertrag eher zu steigern, als herabzusetzen scheine. "Angestrengte Arbeit dagegen vermindert nicht bloss die Menge, sondern auch den Gehalt der Milch". Und anknüpfend an die Untersuchung von Chevalieb und Henry fügt Martiny bei: "Letztere Erscheinung (nämlich Gerinnen beim Erwärmen) habe ich auch bei der frischen Milch von Kühen beobachtet, nachdem dieselben einen weiten, ungewohnten Marsch zurückgelegt."

C. F. MÜLLER giebt in dem von ihm bearbeiteten Werke von Fürstenberg-Leisering "Die Rindviehzucht" 1) über den Einfluss der Bewegung folgendes an: "Alle körperlichen Thätigkeiten, welche der Milchproduktion unter anderen Umständen zu Gute kommende Stoffe konsumieren, setzen die Milchsekretion herab. Namentlich ist es hinlänglich erwiesen, dass anstrengende körperliche Bewegungen die Menge der Milch verringern und die Milch käsestoffreicher machen (Playfair), und dass daher auf dem Stalle gehaltene Kühe mehr Milch und fettere Milch liefern, als weidende und zur Arbeit verwendete Kühe."

Nach W. Fleischmann<sup>2</sup>) ist Bewegung im Freien auf der Weide den Milchkühen entschieden von Vorteil. Auch das

Berlin 1876, I. Band: Anatomie und Physiologie des Rindes, p. 707.
 Das Molkereiwesen." Braunschweig 1876, p. 68.

Heranziehen der Milchkühe zu mässiger Arbeit ist nicht zu verwerfen, da erfahrungsgemäss der Entgang an Milch so gering ist, dass er durch den Wert der geleisteten Arbeit meist reichlich gedeckt wird. Die Qualität der Milch ändert sich unter solchen Umständen bei gehöriger Vorsicht und guter Fütterung eher zum Vorteil, als zum Nachteil, indem der prozentische Gehalt an Trockensubstanz um ein Geringes zunimmt. gestaltet sich dagegen die Sachlage, wenn die Milchkühe entweder durch Arbeitsleistung, oder durch "Übertreiben", d. h. dadurch, dass man ihnen zu weite Märsche ohne entsprechende Ruhepausen und Fütterung zumutet, überanstrengt werden. In solchen Fällen bemerkt man nachteilige Einflüsse nicht nur inbezug auf Menge und Beschaffenheit der Milch. sondern auch insofern, als sich an der Milch leicht abnorme. den Molkereibetrieb störende physikalische und chemische Eigenschaften einzelner ihrer festen Bestandteile, sogenannte Milchfehler, wahrnehmen lassen. So wurde z. B. wiederholt beobachtet. dass infolge von Überanstrengung der Kühe die von ihnen gelieferte Milch das Kochen nicht mehr ertrug, sondern dabei gerann." — (In ähnlicher Weise spricht sich der Verfasser in seinem 1893 erschienenen "Lehrbuch der Milchwirtschaft" aus.)

KIRCHNER schreibt in seinem 1882 veröffentlichten "Handbuch der Milchwirtschaft" p. 44: "Bewegung in frischer Luft ist den Kühen sehr zuträglich, befördert ihre Gesundheit und damit die Milchsekretion nicht unerheblich. Massvolle Verwendung der Kühe zur Arbeit ist durchaus nicht unzuträglich, sondern erhöht zuweilen im Gegenteil den Milchertrag. Selbstverständlich muss dann das Futter bei arbeitenden Milchkühen ein kräftigeres sein, als bei ruhenden, denn ein Teil der Nahrung wird der Milchbildung entzogen und zur Arbeit verwandt. Übermässige Anstrengung verringert nicht allein den Milchertrag, sondern beeinflusst auch die Zusammensetzung der Milch insofern, als dieselbe immer ärmer an Trockensubstanz und Fett wird, und sich auch sonst abnorm verhalten, z. B. beim Kochen gerinnen kann". — Hier wäre noch eine, ebendort p. 45 angeführte Beobachtung Kirchner's zu erwähnen, dass nach einem während der Nacht wütenden Schneesturm die Milch an Menge, prozentischem Fettgehalt und produzierter Fettmenge zurückging. Verfasser spricht die Möglichkeit aus, dass dies ausser meteorologischen Einflüssen auch der dabei stattgehabten Beunruhigung der Tiere zugeschrieben werden könne, wie er denn später noch einmal einen Rückgang in der Milchmenge und Fettproduktion beobachtet habe, veranlasst dadurch, dass sich während der Nacht zwei Kühe losgerissen hatten, wodurch eine starke Beunruhigung sämtlicher Tiere hervorgerufen war. Es könnten diese beiden Fälle insofern herangezogen werden, als die Tiere dabei in ihrer Ruhe beeinträchtigt wurden und jedenfalls in der Angst lebhafte Bewegungen ausgeführt haben.

König giebt in seinem Buche "Die menschlichen Nahrungsund Genussmittel") über den Einfluss der Bewegung folgendes an: "Ausserdem wirkt die mässige Bewegung auf Weiden und Wiesen um diese Zeit günstig auf die Milchabsonderung, während sehr starke Bewegung, grosse Arbeitsleistungen, sowohl Quantität wie Qualität der Milch beeinträchtigen. Kühe, als Arbeitstiere verwendet, verlieren die Eigenschaft als Milchvieh."

Klenze äussert sich in seinem "Handbuch der Käsereitechnik" (1884 p. 19) folgendermassen über diese Frage: "Man kann und soll von einer Milchkuh nicht verlangen, dass sie stark arbeitet, indem sonst die Milch nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verringert wird. Man hat nämlich schon oft beobachtet, dass solche Milch eine fehlerhafte Zusammensetzung hatte, welche dann auf die Molkerei-Produkte schädlich einwirkte. Dagegen kann man nicht gegen das Arbeitenlassen der Kühe im Prinzip sprechen. . . . . Was die Qualitätsveränderungen der Milch durch körperliche Arbeit betrifft, so ist diese Frage noch wenig studiert." Klenze führt dann die von Chevalier und Henry ausgeführte Untersuchung der Milch von angestrengten und ruhenden Eselinnen an und bezeichnet diese als den "einzigen Versuch, welcher hierüber vorhanden ist. Mässige Bewegung ist der Gesundheit und damit auch der normalen Milchsekretion nützlich: Überanstrengung, Hetzen und Beunruhigen der Kühe muss das Gegenteil bewirken, wie dies die Praxis auch lehrt."

Übereinstimmend geben die genannten Autoren an, dass mässige Bewegung die Milchsekretion hinsichtlich Quantität und Qualität günstig beeinflusse, während anstrengende Körperbewegungen resp. Arbeitsleistungen sowohl Quantität

<sup>1)</sup> II. Teil 1883, p. 264.

wie Qualität der Milch beeinträchtigen. Nicht, wie hinsichtlich der Quantität der produzierten Milch, besteht Einhelligkeit bezüglich der Beeinträchtigung der Qualität derselben durch starke körperliche Anstrengungen. So soll nach Playfair die unter solchen Umständen produzierte Milch käsestoffreicher sein. nach Chevalier und Henry aber hatte der Kaseingehalt abgenommen: nach Müller und Kirchner nimmt der Fettgehalt ab, nach den Ermittelungen von Chevalier und Henry zu. Nach den Angaben von Chevalier und Henry, von Martiny und von Fleischmann zeigt die nach grosser körperlicher Anstrengung produzierte Milch grosse Neigung zum Gerinnen, also einen hohen Säuregrad, resp. hohen Gehalt an sauren Salzen. In diesem Punkte herrscht Übereinstimmung.

Als ein für die Beurteilung der vorliegenden Frage wichtiger Mangel muss es bezeichnet werden, dass in den meisten bisherigen Untersuchungen die Qualität oder Quantität einseitige Berücksichtigung fand. An den Untersuchungen von Chevalier und Henry ist in erster Linie zu bemängeln, dass die Milch verschiedener Versuchstiere zur Untersuchung kam, und dass letztere sich bloss auf je ein Gemelke erstreckte. Auf Grund dieser Analyse geben verschiedene Hand- und Lehrbücher an, dass Fett eine geringe, die Salze eine sehr bedeutende Zunahme, Kasein und Gesamttrockensubstanz eine Abnahme als Folge der Anstrengung zeigten. Über das Verhalten des Milchzuckers wurde nirgends etwas bemerkt, wohl weil die Differenz zu unbedeutend schien. Rechnet man aber die gefundenen Werte auf Trockensubstanz um, so ergiebt sich folgendes:

		10	) Milch	enthalten:	100	Trocken	substanz	enthalten:
			1	<b>2</b>	1		2	
Fett			0.11	0.13	1.8	32	1.68	+0.36
Kaseïn			1.82	1.12	21.7	9 :	14.43	-7.36
Milchzucker			6.08	5.90	72.8	32	76.03	+3.21
Salze			0.34	0.61	4.0	7	7.86	+3.79
Trockensubsta	anz	Z	8.35	7.76				· —

Nach dieser Umrechnung zeigt sich (die Trockensubstanz sank im allgemeinen), dass Fett eine geringe, Milchzucker eine merkliche und die Salze (Asche) eine bedeutende Zunahme aufweisen, während der Gehalt an Kasein bedeutend gesunken war. -Auch in einer anderen Beziehung erregt dieses Untersuchungs-Resultat Bedenken, nämlich wegen des Fettgehaltes, der hier beim ruhenden Tier auf nur 0.11 angegeben ist, während Pélicot

1.29, Simon 1,21, Doyère 1.50 angeben und König als Durchschnitt von 5 Analysen 1.64% verzeichnet.

Es erschien deshalb wohl angezeigt, dieser Frage noch einmal näher zu treten und genaue Untersuchungen anzustellen, wozu mir durch Herrn Professor Dr. Soxhlet, Vorstand der königl. landw. Central-Versuchs-Station München, Gelegenheit gegeben wurde. Auf seine Veranlassung wurde durch die herzogliche Gutsverwaltung Kaltenbrunn bei Tegernsee Milch von zwei Melkzeiten eingesandt, ermolken auf der Königs-Alpe am Tage des Auftriebes und am darauffolgenden Morgen. Der an und für sich schon beschwerliche Marsch war bei der gerade herrschenden warmen Witterung für die Kühe besonders anstrengend. Die genauere Marschroute findet sich bei Versuch II ausführlich angeführt. An dem Marsche beteiligten sich 45 Milchkühe. Vor dem Marsche wurden die Tiere zwischen 12 und 1 Uhr nachts gemolken, nach dem Marsche zwischen 4 und 5 Uhr nachmittags.

Die Milchmenge betrug am 3. Morgen 145, 3. Abend 140, 4. Morgen 140, 4. Abend 140, 4./5. nachts 160, 5. Abend 130,

6. Morgen 60, 6. Abend 110, 7. Morgen 170, 7. Abend 135,

8. Morgen 140.

Die Ermittelung der Zusammensetzung der Milch erfolgte unter Anwendung der üblichen Methoden. Fett wurde nach Soxhlets aräometrischem Verfahren und Eiweiss nach Ritthausens Vorschrift, Milchzucker nach Soxhlet bestimmt. Es wurden gefunden:

1884	Spez. Gew.	Fett	Ei- weiss	Milch- zucker	Asche	Trocken- substanz	Ermolkene Milch- menge
I. Gemelke nach Ank. (5. Juni abends) II. Gemelke nächsten	1.0335	4.36	3.49	4.65	0.85	13.56	130
Morgen (6. Juni)	1.0318	6.01	3.23	4.74	0.78	15.28	60

Es wurde vorausgesetzt, dass zunächst infolge der starken Hautausdünstung der Wassergehalt ab- und die Trockensubstanz prozentisch zunehmen werde, und dass diese Zunahme bei der am Marschtage selbst gewonnenen Milch, also dem I. Gemelke, besonders deutlich hervortreten werde. Weiter war zu erwarten, dass der Rückgang in der Milchmenge ebenfalls beim I. Gemelke

ein ganz besonders hervorragender sein werde. Doch wurde gerade das Gegenteil konstatiert. Die Milch des II. Gemelkes zeigte, nachdem doch die Tiere über Nacht im Stalle geruht hatten, einen besonders hohen Trockengehalt, und die am Morgen nach dem Marsche gewonnene Milchmenge blieb hinter der nach dem Marsche ermolkenen noch erheblich zurück. Tieses auffallende Resultat wurde zunächst einem Irrtum bei der Notierung des Milchertrages und beim Etikettieren der Proben zugeschrieben. Nach eingehenden Recherchen aber schien ein derartiger Irrtum ausgeschlossen, und es wurde von der Gutsverwaltung mitgeteilt. dass der Rückgang der Milchmenge nach früheren Wahrnehmungen ebenfalls beim II. Gemelke besonders hervortrat.

Die Milch des II. Gemelkes zeigte im Vergleich mit der des ersten eine bedeutende Zunahme an Fett und Trockensubstanz, ferner eine Zunahme an Milchzucker und Asche, während die Eiweissstoffe einen geringen Rückgang aufwiesen.

Milchmenge, sowie die absolute Menge der produzierten einzelnen Milchbestandteile zeigte vom I. zum II. Gemelke eine bedeutende Verminderung. (S. Tabelle I.)

Der Umstand, dass die Änderungen in der Zusammensetzung sich nicht auf das I. Gemelke beschränkten, sondern beim II. noch auffallender zu Tage traten, liess es wünschenswert erscheinen, diese Untersuchungen über mehrere Gemelke vor und nach dem anstrengenden Marsche auszudehnen.

Infolge gütiger Verwendung des Herrn Professor Dr. SOXHLET wurde mir durch das liebenswürdige Entgegenkommen der herzoglichen Domänen-Direktion Tegernsee Gelegenheit gegeben, auf dem der Verwaltung des Herrn Egetemeyer unterstellten Mustergut Kaltenbrunn und der von diesem aus beschlagenen Königsalpe bei Kreuth ausgedehnte Untersuchungen anzustellen.

Da es nicht möglich war, die Bestimmung aller Milchbestandteile an den genannten Orten vorzunehmen, so war es notwendig, zunächst einige Vorversuche anzustellen. Durch dieselben wurde ermittelt, dass Eiweiss- und Milchzucker-Bestimmung ein gleich genaues Resultat wie bei der frischen Milch ergeben, selbst wenn die vorschriftsmässig verdünnte Milch, mit der nötigen Menge Kupfersulfat versetzt, 12 Tage aufgehoben und erst nachträglich mit Lauge vollständig ausgefällt wurde.

Bestimmt wurden: spezifisches Gewicht, Trockensubstanz, Fett, Eiweiss, Milchzucker und Asche, und zwar: spezifisches Gewicht vermittelst des Laktodensimeters in der von Professor Dr. Soxhlet angegebenen Form bei 15°C und Fettgehalt, aräometrisch nach Professor Dr. Soxhlet, an Ort und Stelle.

Milchzucker, Asche und Trockensubstanz konnten aber mangels einer analytischen Wage und sonstiger nötiger Einrichtungen nur im Laboratorium vorgenommen werden. Es handelte sich somit darum, das Untersuchungs-Objekt zunächst einer solchen Behandlung zu unterwerfen, dass die Bestimmung der betreffenden Bestandteile auch in späterer Zeit noch möglich war, ohne die Genauigkeit der Untersuchung zu beeinträchtigen. Die Vorbereitung für eine spätere Bestimmung und diese selbst wurde nun in folgender Weise ausgeführt:

Trockensubstanz: In ein weithalsiges, mit geglühtem Seesand und einem kurzen Glasstäbchen zum Umrühren beschicktes, genau tariertes Trockengläschen wurde mit einer besonders geaichten, 10 g Milch fassenden Pipette die Milch eingemessen und darauf auf dem kochenden Wasserbade unter Umrühren eingetrocknet das Glas gut verschlossen und nach Beendigung der Versuche im Laboratorium im Vakuumtrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Eiweissstoffe: Nach RITTHAUSEN wurden 20 ccm Milch mit Wasser verdünnt und mit 10 ccm Kupfersulfatlösung versetzt und verschlossen aufgehoben. Im Laboratorium wurde die nötige Menge Lauge zugesetzt und sonst nach Vorschrift verfahren.

Milchzucker: Nach Soxhlnt 25 ccm Milch mit Wasser verdünnt, 10 ccm Kupfersulfatlösung zugegeben und in diesem Zustand bis zur weiteren Untersuchung im Laboratorium verschlossen aufgehoben. Dort wurde mit 8 ccm ½ Normal-Natronlauge teilweise neutralisiert, aufgefüllt, filtriert und in üblicher Weise weiter verfahren.

Asche: 50 ccm Milch wurden genau in Gläser abgemessen und letztere gut verschlossen. Im Laboratorium wurde der Inhalt in eine Platinschale gespült und verkohlt; der mit Wasser extrahierte Rückstand wurde stark geglüht, der wässerige Auszug mit der Asche vereinigt und nach dem Abdampfen leicht geglüht.

Die Untersuchung umfasste einen Zeitraum von 7 Tagen mit 14 Gemelken, 5 vor dem Auftrieb zur Alpe und 9 nach dem Auftriebe. Zur Analyse kam die Milch von Kühen der schweren Simmenthaler Rasse. Die Tiere waren von ausserordentlicher Schönheit und Grösse, die Haltung und Pflege derselben eine vorzügliche, wie denn überhaupt das Gut Kaltenbrunn
als Musterwirtschaft zu bezeichnen ist. Gewonnen und untersucht wurde die Milch an folgenden Tagen:

```
Gemelke No. 1:
                 3.
                     Juni morgens
             2:
                 3.
                           abends
                                     6^{1/9}
 . ,,
                                                      vor dem
             3:
                 4.
                           morgens
                                     6
          ,,
   ,,
                                                      Auftrieb.
             4:
                 4.
                           abends
                 4./5. "
             5:
                           nachts 12-1
                                                 Tag des Auftriebes.
             6:
                 5.
                           abends
                                    4--5
          ,,
                                              ,,
             7: 6.
                           morgens 6^{1}/_{2}-7^{1}/_{2},
          ,,
            8:
                 6.
                           abends
   ,,
                                           ,,
                                              ,,
             9:
                 7.
                           morgens
                                           ,,
                                              "
          ,, 10:
                 7.
                           abends
                       "
                                                     nach dem
   ,,
          ,, 11:
                 8.
                           morgens
                                                      Auftrieb.
                       ,,
                                              "
          ,, 12: 8.
                           abends
                                              ,,
          ,, 13: 9.
                           morgens
                                              ,,
          ,, 14: 9.
                           abends
                        ,,
                                           ,,
```

Am Tage vor dem Auftrieb wurde den Tieren 1¹/2 stündige mässige Bewegung im Hofe gestattet. In der Nacht vom 4./5. Juni wurden die Kühe zwischen 12 und 1 Uhr gemolken, dann mit Heu abgefüttert. Um 3 Uhr morgens erfolgte der Auftrieb zu der zu Fuss in ca. 5 Stunden erreichbaren Königsalpe. An demselben nahmen 42 Melkkühe teil.

Die Witterung war trüb und regnerisch, die Temperatur kühl, 8<sup>1</sup>/<sub>2</sub> <sup>0</sup> C. zu Beginn des Marsches. Die erste Wegstunde Kaltenbrunn-Gmund-Tegernsee wurde von den Tieren in sehr rascher Gangart zurückgelegt. Um 7 Uhr in Kreuth angelangt. wurde gerastet, und nachdem die Kühe 1 Stunde auf einer Wiese mit schönem Graswuchs geweidet hatten, der Auftrieb fortgesetzt. Bis Kreuth wurde die ziemlich ebene Landstrasse benutzt; die Temperatur betrug jetzt 11 °C. bei stark bewölktem Himmel. Der weitere Weg über die Geisalpe zur Königsalpe war sehr rauh und steil. Mit zunehmender Höhe des Weges fiel das Thermometer wieder auf 90; auch herrschte in den höheren Lagen ein scharfer Wind. Um 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr war die Herde auf der Königsalpe angekommen, sie hatte somit den Weg von Kaltenbrunn herauf (die Raststunde abgerechnet) in 61/2 Stunden zurückgelegt. Die Temperatur betrug oben auf der Alpe 11 ° C. dieselbe schnell wieder sank, wurden die Tiere von der Weide in den Stall gebracht (11<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr) und dort mit Heu gefüttert. Nachmittags 5 Uhr wurde mit dem Melken begonnen. Nachdem um 6 Uhr noch etwas Heu gereicht war, kamen die Kühe 1 Stunde ins Freie. Die Nacht brachten dieselben im Stalle zu.

Am 6. wurde früh 6 Uhr gemolken. Um 7 Uhr war die Temperatur im Freien 5° C. Gegen Mittag wurde es wärmer und konnte wieder Weidegang gestattet werden bis zum Abendmelken. Nach demselben wieder Weidegang; die Nacht vom 6./7. war das Vieh im Freien. Am 7. ebenfalls und während der Nacht vom 7. auf 8. Am 8. früh lag leichter Schnee. Das Vieh kam wieder in den Stall und verblieb dort den ganzen Tag und die folgende Nacht bis 9. früh, wo wieder schönes, aber kaltes Wetter herrschte und die Tiere auf der Weide blieben. Am 9. Abends wurde die Versuchsreihe abgeschlossen.

Die in der Zeit vom 3.—9. Juni ermolkene Milchmenge betrug beim I. Gemelke 25 l weniger, als vor dem Abmarsch. Die Menge blieb beim II. Gemelke in gleicher Höhe und erfuhr wahrscheinlich infolge der kalten Witterung auch bei den folgenden Mahlzeiten keine Steigerung mehr.

Die prozentische Zusammensetzung der Milch war folgende:

Gemelke No.	Datum 1894.	Specifisches Gewicht.	Eiweiss.	Fett.	Milch- zucker.	Asche.	Trocken- substanz.
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14	3. Juni morgens 3. , abends 4. , morgens 4. , abends 4./5. , nachts 5. , abends 6. , morgens 6. , abends 7. , morgens 7. , abends 8. , morgens 8. , morgens 9. , abends	32.0 32.4 32.6 31.8 32.4 31.8 30.8 32.0 31.0 32.3 31.3 34.0 32.5	3.43 3.37 3.28 3.34 3.22 3.60 3.33 3.32 3.36 3.48 3.41 3.66 3.33	3.57 3.99 3.80 4.05 4.34 4.70 5.34 5.11 4.88 5.05 4.11 4.66 4.75 4.06	4.75 4.91 4.77 4.91 4.66 4.97 4.85 4.97 4.95 4.91 4.92 5.30 4.77	0.82 0.75 0.81 0.73 0.77 0.93 0.79 0.64 0.77 0.81 0.81	12.34 130 12.92 120 12.51 130 12.89 120 12.97 170 13.60 144 14.07 144 13.54 140 13.78 140 13.78 140 13.78 140 13.78 140 13.02 140 13.57 130 14.11 130 13.60 135

Die Untersuchungsergebnisse sind bei diesem und allen anderen Versuchen auch auf Trockensubstanz und fettfreie Trockensubstanz umgerechnet und die bezüglichen Werte in

Tabelle I aufgeführt. Aus diesen Zahlen ersehen wir, dass infolge anstrengender Körperbewegung die Milch bei dem nach dem Marsche gewonnenen I. Gemelke gegenüber dem vorhergehenden (die Nachtmilch zeigte annähernd gleiche Zusammensetzung mit der Abendmilch) eine Zunahme an Eiweiss, Fett. Asche und Trockensubstanz und eine Abnahme an Milchzucker, beim II. Gemelke gegenüber dem ersten eine Zunahme an Fett, Milchzucker und Trockensubstanz und eine Abnahme an Eiweiss und Asche zu konstatieren ist.

Das gleiche Bild ergeben die auf Trockensubstanz und fettfreie Trockensubstanz berechneten Werte: ausserdem ist noch wahrzunehmen, dass die prozentische Menge der fettfreien Trockensubstanz hier beim I. und noch mehr beim II. Gemelke abnimmt.

Betrachten wir die ganze Versuchsreihe, so zeigen die einzelnen Milchbestandteile folgendes Verhalten:

Eiweiss nimmt infolge der Anstrengung etwas zu beim I. Gemelke, sinkt dann beim II. Gemelke schon zur normalen Menge.

Fettgehalt nimmt zu beim I. Gemelke, steigt noch bedeutend beim II. und sinkt in den folgenden Gemelken zu konstanter Menge.

Milchzucker sinkt beim I. Gemelke, erreicht im II. wieder normale Höhe.

Asche steigt im I. Gemelke, sinkt im II. und folgenden zur normalen Menge.

Trockensubstanz steigt beim I. Gemelke, noch mehr beim II. und sinkt dann allmählich zu konstantem Gehalt.

Fettfreie Trockensubstanz steigt etwas beim I. Gemelke und sinkt dann wieder, der Prozentgehalt der Trockensubstanz an fettfreier Trockensubstanz zeigt beim I. Gemelke eine ausgesprochene Abnahme, beim II. eine solche in noch höherem Grade und steigt bei den folgenden Gemelken wieder an zur Konstanz.

Es ergeben sich bei dieser Versuchsreihe Gehaltsschwankungen ganz im gleichen Sinne, wie bei der im Jahre vorher gelegentlich des Auftriebs gewonnenen Milch (S. Tabelle I S. 350). Da aber bei dem Versuche 1884 die Temperatur eine bedeutend niedrigere war, sind die Unterschiede zwischen den in Frage kommenden Gemelken nicht so gross. Ferner ist zu

berücksichtigen, dass durch die vortreffliche Alpenweide die Qualität der Milch überhaupt günstig beeinflusst wurde, so dass die auf der Alpe ermolkene Milch im ganzen gehaltreicher gefunden wurde, als die bei Stallfütterung erhaltene.

Aus der Zusammensetzung der Milch des I. und II. Gemelkes ist auch zu ersehen, dass man es hier nicht mit einer blossen Konzentration der Milch infolge der durch die anstrengende Bewegung veranlassten reichlichen Wasserabgabe (Verdunstung) zu thun hat. Die Schwankungen erstrecken sich auf alle Milchbestandteile in ihrem absoluten Mengenverhältnis und in ihrem Verhältnis zu einander.

Dass die Menge der ermolkenen Milch infolge der starken Wasserverdunstung zurückging und damit eine deutliche Erhöhung im Trockengehalte derselben eintrat, konnte nicht befremden; dass aber dieser Rückgang der Milchmenge und die Zunahme des Trockengehaltes der Milch auch vom I. zum II. Gemelke noch in erheblichem Masse stattfand, während die Menge an fettfreier Trockensubstanz eher abnahm, konnte nur auf eine einseitige Zunahme eines Milchbestandteils zurückzuführen sein. In der That zeigt sich eine abnorme Zunahme des Fettgehaltes, und auch hier wieder zusammenfallend mit der Zunahme an Trockensubstanz, in besonders hohem Grade beim II. Gemelke.

Da das Fett als Wärmequelle angesehen wird, wäre zu vermuten gewesen, dass dasselbe infolge der mit der angestrengten Bewegung gesteigerten Respirationsthätigkeit vermehrten Wärmebildung und Wasserverdunstung einen Rückgang aufweisen werde, während in Wirklichkeit das Gegenteil eingetreten ist. Auch kann die Zunahme des Fettgehaltes der Milch beim I. Gemelke nicht darauf zurückgeführt werden, dass möglicher Weise eine teilweise Entleerung des Euters während des Marsches stattgefunden hatte und so nur die fettreichere Milch im Euter blieb und zur Untersuchung kam. Dem entgegen wurde von einem Verspritzen der Milch bei der raschen Gangart nichts wahrgenommen und hätte sich dieser Verlust auch durch einen bedeutenderen Rückgang der Milchmenge bemerkbar machen müssen. Dann findet ein solches Ausspritzen ja nur statt, wenn bei besonders starkem Laufen und Hetzen das Euter gegen den Bauch anschlägt. Im vorliegenden Falle wurde die erste Wegstunde allerdings in sehr lebhaftem Tempo, im Trabe zurückgelegt, aber

es befand sich noch keine oder sehr wenig Milch im Euter, da die Tiere vor dem Marsche frisch gemolken waren. Und dann liesse sich dieser Einwand, selbst wenn er richtig wäre, ja nur auf das I. Gemelke anwenden, aber nicht auf das der Nachtruhe folgende II. Gemelke, wo der Fettgehalt noch eine besondere Zunahme zeigte.

Dass infolge der anstrengenden Bewegung der Milchzucker in geringerer Menge, als vorher, in der Milch auftrat, konnte nicht befremden, da ja die Kohlehydrate in erster Linie als Quelle der Muskelthätigkeit angesehen werden und in diesem Falle die Kohlehydrate des Futters bezw. des Körpers zur Arbeitsleistung herangezogen und der Sekretion in der Milch entzogen wurden.

Aus welchem Grunde Eiweiss und ganz besonders der Aschengehalt infolge anstrengender Bewegung beim I. Gemelke eine nicht geringe Zunahme zeigte, kann nicht angegeben werden.

Dieser Umstand im Zusammenhalt mit dem merkwürdigen Verhalten des Fettes (resp. der Tockensubstanz) liessen es trotz der bei beiden Reihen vorhandenen Übereinstimmung der Untersuchungs-Resultate wünschenswert erscheinen, die Beobachtungen noch weiter auszudehnen, um zu ermitteln, ob das Verhalten der genannten Stoffe bei angestrengter Bewegung der Milchkühe regelmässig dasselbe sein werde.

Als Leiter der von den Herren Ed. Löfland & Co. in Schüttendobel (Bayr. Allgäu) etablierten Milchproduktenfabrik fand ich Gelegenheit, weitere Untersuchungen über diese Frage anzustellen. Sie sollen in nachstehendem der Reihe nach angeführt werden.

Versuch III, vom 16./17. Mai 1890. — Zur Untersuchung kam die Milch von zwei Kühen, welche durchgetrieben wurden und denen hier eine eintägige Rast gestattet wurde. Ermittelt wurde Fettgehalt, Trockensubstanz und specifisches Gewicht am Marschtage und zwei folgende Mahlzeiten.

Datum.	Spec. Gewicht.	Fett.	Trocken- substanz.
16. Mai abends	31.5	3.73	12.55
17. " morgens	30.0	<b>5.20</b>	13.84
17. " abends	30.5	4.03	12.67

Versuch IV, vom 17./21. Mai 1892. — Eine Kuh wurde aus dem Bregenzerwald (Landeck) nach Seltmanns bei Weitnau getrieben. Die Kuh wurde am 17. früh 5 Uhr gemolken. Der Marsch begann früh 6 Uhr, dreistündiger Marsch zur Zollstation, dort eine Stunde Rast; nach weiterem dreistündigem Marsch wieder eine Stunde Rast, nach weiteren 2 Stunden <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde Rast, dann wieder Marsch zum Bestimmungsort. Ankunft daselbst abends 7 Uhr. Im ganzen wurden in 8<sup>3</sup>/<sub>2</sub> Stunden sieben Wegstunden zurückgelegt. Die Wege waren bergig, aber gut; die Witterung trüb und schwül. Untersucht wurde die Milch von fünf Mahlzeiten nach dem Marsche auf specifisches Gewicht, Fett und Trockensubstanz. Auch wurde die Menge der produzierten Milch festgestellt.

Datum 1892.	Spec. Gewicht.	Fett.	Trocken- substanz.	Milch- menge. kg
17. Mai abends 18. " morgens 18. " abends 19. " morgens 21. "	33.3 31.8 32.6 32.6 31.9	5.49 7.95 5.44 5.80 5.00	14.87 17.06 14.46 15.03 13.98	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> 3 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> 5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>

Die vorzügliche Qualität der bei der 8. Mahlzeit ermolkenen Milch ist zweifellos der fetten Weide zuzuschreiben.

Versuch V, vom 18./21. September 1893. — Zum Transport kamen neun Kühe, Allgäuer Rasse, von Missen bei Immenstadt nach Untermooweiler bei Lindau. Die Kühe wurden gemolken in Missen früh 61/2 Uhr bis 7 Uhr und wurden zur Bahnstation Harbatzhofen getrieben, woselbst sie 118/4 Uhr ankamen. Dortselbst wurden sie einparkiert, per Bahn nach Station Hergatz verbracht. Von dort wurde, nach einer Stunde Rast, um 21/2 Uhr der Marsch nach Untermooweiler angetreten, und kam der Trieb daselbst um 31/2 Uhr an. Abends wurde von 61/2-7 Uhr gemolken. Der Gang der Tiere war kein besonders lebhafter, da dieselben an Aufenthalt und Bewegung im Freien gewöhnt waren. Die Witterung war klar und warm. Fütterung vor und nach dem Marsche Wiesenheu, sonst Weidegang. Ermittelt wurde die Menge der produzierten Milch, spec. Gewicht, Trockensubstanz, Eiweiss, Fett, Milchzucker, Asche und Acidität. Letztere nach der von Prof. Dr. Soxhlet und Th. Henkel angegebenen und auf der Molkereiausstellung

1884 in München zuerst vorgeführten Methode. Beim Kochen gerann die Milch vom 18. abends und 19. morgens nicht.

Datum 1893.	Spec. Gewicht.	Eiweiss.	Fett.	Milch- zucker.	Asche.	Trocken- substanz.	Milch- menge kg	Acidität.
18. Sept. morgens 18. "abends 19. "morgens 19. "abends 20. "morgens 20. "abends 21. "morgens	31 5 30.7 32.0 31.7 31.8 32.7 30.0	3.32 3.53 3.40 3.33 3.36 3.35	4.58 4.92 5.27 5.01 4.52 4.26 4.44	4.75 4.36 4.70 4.71 4.89 4.69 4.55	0.67 0.80 0.74 0.73 0.74 0.74	13.32 13.58 14.12 13.68 13.21 13.05 12.81	20 16 13 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> 22 21 24 24	8.0 7.0 8.5 —

Versuch VI, vom 16./19. Oktober 1893. — Dieser Versuch wurde mit zwei Kühen eigens angestellt. Die Kühe wurden am Tage des Marsches früh  $6-6^{1}$ , Uhr gemolken. Der Marsch begann um 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr von Harbatzhofen nach Isny — 3 Stunden; Rast in Isny 11/2 Stunden, zurück über Holzlenthe, Seltmanns nach Schüttendobel in 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden, Rast <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde, von Schüttendobel nach Harbatshofen noch 1 Stunde Marschzeit; Rückkunft in den Stall abends 51/2 Uhr, somit 71/2 Stunden Marschzeit und 2 Stunden Ruhe. Die Witterung war der Jahreszeit entsprechend kühl. Ermittelt wurden: specifisches Gewicht, Eiweiss, Fett, Milchzucker, Trockensubstanz, Acidität und Milchmenge. Die Aschenbestimmungen sind leider zu Verlust gegangen. Die Untersuchung dehnte sich aus auf 2 Mahlzeiten vor und 3 Mahlzeiten nach dem Marsche. Die Kühe waren in der Laktationsperiode weit vorgeschritten, worauf schon die geringe Menge der produzierten Milch hindeutet. Beim Kochen gerann die Milch vom 17. abends und 18. morgens nicht. ergab sich folgendes:

Datum 1893.	Spec. Gewicht.	Eiweiss.	Fett.	Milch- zucker.	Asche.	Trocken- substanz.	Acidität.	Milch- menge. kg
16. Oktob. abends 17. ,, morgens 17. ,, abends 18. ,, morgens 18. ,, abends 19. ,, morgens	29.5 29.9 28.3 27.9 29.8 30.2	2.92 3.17 2.90 3 11 2.97 2.91	3.78 4.58 4.47 6.23 3.89 3.84	4.06 4.46 3.83 4.05 4.35 4.54	0.77 0.80 — — —	12.95 11.80	6.0 6.0 5.0 5.0 6.5 6.0	$4^{3}/_{4}$ $4^{1}/_{4}$ $2^{3}/_{4}$ $3^{1}/_{2}$ $3^{1}/_{4}$

VersuchVII vom 25./27. September 1894. — Zur Untersuchung kam die Milch einer Kuh, die vom Markte einen Marsch von ca. 5 Stunden zurückgelegt hatte. Die Witterung war kühl und regnerisch. Untersucht wurde die unmittelbar nach dem Marsche und den 3 folgenden Mahlzeiten erhaltene Milch auf spezifisches Gewicht, Eiweiss, Fett, Milchzucker, Asche, Trockensubstanz und Acidität und Menge der produzierten Milch. Beim Kochen gerann die Milch vom 17. abends und 18. morgens nicht. Es ergab sich folgendes:

Datum 1894.	Spec. Gewicht.	Eiweiss.	Fett.	Milch- zucker.	Asche.	Trocken- substanz.	Acidität.	Milch- menge. g
25. Sept. abends 26. " morgens 26. " abends 27. " morgens	33.0 <b>32.6</b> 33.5 32.7	3.73 <b>3.79</b> 3.71 3.51	4.03 4.89 4.11 4.36	4.93 5.05 4.98 4.87	0.79 0.74 0.74 0.70	13.29 14 37 13.55 13.33	7.0 7.5 —	3000 2 <b>350</b> 2850 3000

In der zwischen die Versuche II und VII fallenden Zeit 1884/94 wurden noch einige Beobachtungen über den Einfluss der Arbeitsleistung auf die Milchsekretion bekannt. Es mögen dieselben hier noch kurz angeführt werden.

J. Back veröffentlichte in der "Wiener landwirtschaftlichen Zeitung"¹) Beobachtungen darüber "ob freie Bewegung melkenden Kühen zuträglich ist". Je 3 Kühe wurden in langsamer und schneller Gangart im Auslauf umhergetrieben. Im Durchschnitt wurde per Kuh und Tag produziert:

vor dem Versuche 7.15 kg mit 3.90% Fett bei langsamer Gangart 6.72 ,, ,, 3.71 ,, ,, bei schneller Gangart 6.43 ,, ,, ,, 3.61 ,, ,,

Back bezeichnet dieses Ergebnis als ein "ganz auffallend" verschiedenes durch den Unterschied bezüglich der Tagesmelkung und des Fettgehaltes der ermolkenen Milch. Indessen erscheinen die Unterschiede doch nicht gross genug, um daraus besondere Schlüsse ziehen zu können. Es ist dies um so weniger am Platz, als nicht die Milch derselben Kühe zur Untersuchung kam (allerdings wurden gleich milchergiebige Kühe zu diesem Versuche ausgewählt) und der Fettgehalt mit dem

<sup>1) 1886,</sup> No. 3.

für diese Zwecke doch nicht genügend genauen Laktobutyrometer ermittelt wurde.

Prof. Backhaus-Göttingen 1) sucht die Rentabilität der Anspannung von Milchkühen nachzuweisen. "Starke Bewegung verursacht bei besserer Fütterung zwar im allgemeinen eine Reduktion der Milchergiebigkeit, hingegen nicht in erheblichem Masse". Bei einem anderen Versuche "ergab die Kuh mithin bei Verwendung zum Zug nur 0.8 Liter Milch weniger per Tag. Doch ist hierbei noch zu bedenken, dass in den 4 Wochen nach der Fahrzeit die Kühe eine reichliche Grünfütterung erhielten. wodurch die Milchsekretion bei vielen Kühen bedeutend angeregt wurde, während in der Fahrzeit trocken gefüttert wurde". Die etwa aufgetretenen Schwankungen der einzelnen Milchbestandteile wurden nicht verfolgt, die Fütterung war während und nach der Arbeit eine verschiedene, und schliesslich war die "starke Bewegung" doch eine anscheinend mässige, so dass der Einfluss anstrengender Bewegung aus diesen Versuchen, welche ia nur die wirtschaftliche Unschädlichkeit der Arbeit von Milchkühen darlegen sollten, nicht ersichtlich ist.

König führt in seinem mir 1894 zugänglich gewordenen Buche "die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel", 2) L. Volpe's Untersuchung der Milch von Kühen in einem kleinen Gebirgsdorf der Provinz Bellano, wo dieselben zur Arbeit (Pflügen, Heufahren etc.) verwendet werden, an. Die Milch hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser **Eiweiss** Fett Zucker Abendmilch nach angestrengter Arbeit: 3.83 88.67 3.45 4.04 Morgenmilch nach der Nachtruhe: 86.59 3.90 4.95 4.55

Hier ist, wie in meinen Versuchen ebenfalls festgestellt wurde, der Milchzuckergehalt beim I. Gemelke geringer, als beim II., und, wie sich aus der gefundenen Menge vermuten lässt, auch geringer, als in der Milch vor der Arbeit. Fettgehalt ist hier auch beim II. Gemelke auffallend höher, als beim I., und damit auch die Trokensubstanz. Die Aschenmenge und die der produzierten Milch ist nicht angegeben.

Die Ergebnisse der Versuche I bis VII, sowie der Untersuchung von Volpe und die von Chevalier und Henry sind zum Vergleiche tabellarisch zusammengestellt und ausser der

<sup>1)</sup> BIEDERMANNS Centr.-Bl. 1892 p. 346 und Milchzeitung 1891 p. 961.

<sup>2)</sup> Berlin 1893, Band II, S. 237.

prozentischen Zusammensetzung der Milch auch der Prozentgehalt der Trockensubstanz und der fettfreien Trockensubstanz beigefügt. Ferner findet sich verzeichnet die Menge der produzierten Milch und die absolute Menge der produzierten Milchbestandteile. (Tabelle I.)

Die Ergebnisse der Versuche III bis VII zeigen im Zusammenhalt mit I und II vollständige Übereinstimmung in folgenden Punkten.

Durch anstrengende Bewegung wird die Milchsekretion beeinflusst hinsichtlich Quantität und Qualität.

Die Quantität der Milch verringert sich, ebenso die Menge der produzierten Trockensubstanz und die absolute Menge der produzierten Milchbestandteile. Dieser Rückgang ist beim I. Gemelke je nach dem Grade der Anstrengung in mehr oder minder hohem Grade unverkennbar und beim II. Gemelke noch viel beträchtlicher.

Die Qualität der Milch wird rücksichtlich aller Bestandteile alteriert, und zwar verhalten sich auch hier I. und II. Gemelke, eventuell auch noch einige folgende verschieden.

Der Wassergehalt nimmt ab im I., noch mehr im II. Gemelke und steigt allmählich wieder zur Konstanz.

Die Eiweissstoffe erfahren beim I. Gemelke eine Zunahme, die mitunter auch beim II. noch etwas anhält und dann zu normalem Gehalte sinkt.

Das Fett ist je nach dem Grade der Anstrengung beträchtlich vermehrt beim I. Gemelke, noch mehr beim II. und sinkt allmählich zur Konstanz.

Der Milchzuckergehalt weist beim I. Gemelke eine Verminderung auf (welche mitunter auch beim II. anhält) und steigt im II. und den folgenden Gemelken zu normaler Höhe an.

Die Aschenmenge ist im I. Gemelke ausgesprochen höher und sinkt dann wieder zu normalem Gehalt.

Acidität ist nicht etwa, wie man nach der häufigen Angabe, dass nach starker Anstrengung die produzierte Milch beim Kochen gerann, erwarten sollte, grösser nach der Arbeitsleistung, sondern eher etwas geringer, als vorher. Die Milch liess sich auch immer kochen, ohne dass Gerinnung eintrat.

Diese unter verschiedenen Umständen, an verschiedenen Orten, zu verschiedenen Zeiten, bei verschiedener Jahreszeit, Temperatur und Witterung, bei verschieden hohem Grade der

Anstrengung an der Milch einzelner Kühe und grösserer Viehstapel und verschiedener Rassen gemachten übereinstimmenden Beobachtungen lassen den Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass die angeführten Veränderungen der Kuhmilch in qualitativer und quantitativer Hinsicht allgemein den Einfluss darstellen, welchen anstrengende Körperbewegung auf die Milchsekretion der Kühe ausübt.

Die hier konstatierte abnorme Zusammensetzung der nach anstrengenden Märschen etc. produzierten Milch ist in der Praxis zu berücksichtigen bei Probemelkungen, Stallproben und bei Ermittlung des Fettgehaltes der Milch in Sennereien, wo die Milch nach Fettgehalt bezahlt wird, ferner bei Ermittelung des Fettgehaltes der Milch von Zuchttieren, was für Herdbuchgesellschaften von Wichtigkeit ist.

Da auch die Ziege als Milchtier in manchen Gegenden eine bedeutende Rolle spielt, so wurden die Versuche auch auf dieses Tier ausgedehnt, um zu ermitteln, ob anstrengende Bewegung hier den gleichen Einfluss auf Quantität und Qualität der Milch ausübe wie dies bei den Kühen festgestellt wurde.

Leider mussten diese Versuche wegen anderweiter Inanspruchnahme des Verfassers bis Oktober 1894 verschoben werden. wo das Wetter zwar schön, aber kühl war. Vielleicht wären die Unterschiede bei Versuchen in der warmen Jahreszeit noch auffälliger gewesen.

Das Futter der Ziege bestand aus vorzüglichem Heu und Grummet nach Belieben. Das Tier hatte in der Zeit vom 5./20. Oktober 3 anstrengende Märsche zu machen, am 8., 11. und 18. Oktober. Die in der Zwischenzeit angefallene Milch wurde ebenfalls untersucht mit Ausnahme der vom 14., 15. und Immer aber wurde die Milch von mindestens 16. Oktober. 2 Mahlzeiten vor und 2 nach dem Marsche vollständig analysiert. Bestimmt wurden specifisches Gewicht, Eiweiss, Fett, Milchzucker, Asche, Trockensubstanz, Acidität und Milchmenge.

Der I. Marsch begann am 8. Oktober früh 7 Uhr und dauerte ohne Unterbrechung bis 10 Uhr, dann halbstündige Ruhe und Heufütterung. Dann wurde die Ziege an ein Lastfuhrwerk gebunden und legte so einen Weg von 11/4 Stunde in schnellerem Tempo zurück, dann 11/4 Stunde Rückmarsch in gewöhnlichem Tempo. Nachdem so von 7 Uhr 45 Min. bis 12 Uhr 45 Min.  $4^{1}/_{2}$  Wegstunden zurükgelegt waren, folgte Ruhepause und Fütterung. Um  $2^{1}/_{4}$  begann neuerdings ein Marsch, der mit  $^{1}/_{2}$  Stunde Ruhepause bis 7 Uhr abends fortgesetzt wurde. Marschzeit im ganzen  $8^{1}/_{2}$  Stunden. (Tabelle II, Ziege I.)

Der II. Marsch begann, nachdem in 2 Ruhetagen die Menge der ermolkenen Milch wieder konstant geworden war, am 11. früh 8 Uhr und dauerte auf steilen Wegen bis 12 Uhr. Dann Fütterung mit Heu und Brot und 1 stündiger Rast, worauf das Tier wieder mit einem Lastfuhrwerke den Weg von 1½ Stunde in schnellerer Gangart machen musste. Nach ¼ stündiger Ruhe begann der Rückmarsch und endete auf Umwegen abends 6¾ Uhr. Marschzeit im ganzen 8¾ Stunden. (Tabelle II, Ziege II.)

Der III. Marsch begann am 18. früh 6³/4 bis 9 Uhr von Schüttendobel bis Holzlenthe, daselbst Rast ¹/2 Stunde und Brotfütterung; 1 Stunde Marsch nach Isny, dort ¹/2 Stunde Rast und Brotfütterung; von 11¹/2 bis 1 Uhr Marsch nach Bengel, dort 1 stündige Mittagspause und Fütterung mit Heu und Grummet; von 2 bis 6¹/2 Uhr Rückmarsch auf Umwegen. (Tabelle II, Ziege III.)

Auffallende Erscheinungen traten nicht zu Tage, ausser dass die am 18. abends ermolkene Milch eine eigentümliche rötliche Farbe und salzigen Geschmack hatte, was auch einmal während der Ruhetage der Fall war.

Die Milch wurde jedesmal gekocht, Gerinnung war nie zu beobachten, auch nicht an den Marschtagen.

In den Tabellen ist auch aufgeführt, ausser der prozentischen Zusammensetzung der Milch, die der Trockensubstanz und der fettfreien Trockensubstanz, sowie Milchmenge und die Menge der einzelnen produzierten Milchbestandteile, ferner die Acidität.

Das Ergebnis der Untersuchung der Milch nach jedem der 3 Marschtage war im Vergleich mit dem der vorhergehenden und nachfolgenden Mahlzeiten folgendes:

Trockensubstanz zeigt eher eine Abnahme; der Eiweissgehalt hatte beim I. Gemelke zugenommen; der Fettgehalt nimmt nur beim I. Gemelke zu und ist beim II. wieder normal; der Gehalt an Milchzucker war beim I. Gemelke bedeutend gesunken, beim II. und den folgenden wieder normal geworden; der Aschegehalt war beim ersten Gemelke eher gestiegen, beim II. wieder normal; die Acidität war ausgesprochen niedrig beim I. Gemelke und stieg im II. und III. zur normalen Höhe.

Übereinstimmend mit den Untersuchungsergebnissen der Kuhmilch zeigt sich bei der nach angestrengter Bewegung produzierten Ziegenmilch eine beträchtliche Abnahme des Gehaltes an Milchzucker und eine deutliche Zunahme des Fettgehaltes und wahrscheinlich auch des Eiweisses und der Asche beim I. Gemelke. Abweichend davon ist die Thatsache, dass die Milch des II. Gemelkes annähernd normale Zusammensetzung hat (nur der Milchzucker hat noch nicht seine normale Höhe erreicht) und dass insbesondere die auch hier auffallende einseitige Zunahme des Fettgehaltes der Milch sich nicht mehr auf das II. Gemelke erstreckt.

(Hierzu die Tabellen Seite 350-355.)

Tabelle I.

0.			Zusa	mmer	ısetzı	ing d	ler	Milch		100Tr	ent-
Versuchs-No.	Datum.	Spec. Gewicht.	Eiweiss.	Fett.	Milchzucker.	Asche.	Acidität.	Trocken- substanz.	fettfreie Trockensubstanz.	Eiweiss.	Fett.
1.	1884. 3. Juni morgens 3. , abends 4. , morgens 4. , abends 4./5. , nachts 5. , abends 6. , morgens 6. , abends 7. , morgens	33.5 81.75	   3.49 8.28 	  4.36 6.01		   0.85 0.78 		   13.56 15.28 	  9.20 9.27 	25.74 21.88	
II.	1884. 3. Juni morgens 3. "abends 4. "morgens 4. "abends 4./5. "nachts 5. "abends 6. "morgens 6. "abends 7. "morgens 7. "abends 8. "morgens 8. "morgens 9. "abends	32.0 32.4 32.0 31.6 31.8 32.4 81.8 30.8 32.0 31.0 32.3 31.3 34.0 32.5	3.43 3.37 3.28 3.34 3.22 3.60 3.33 3.32 3.36 3.48 3.40 3.31 3.66 3.33	3.99 3.80 4.05 4.34 4.70 5.84 5.11 4.88 5.05 4.11 4.66 4.75	4.79 4.77 4.91 4.66 4.97 4.85 4.97 4.95 4.91 4.92 5.30	0.82 0.75 0.81 0.73 0.77 0.93 0.79 0.64 0.77 0.81 0.81 0.73		12.34 12.92 12.51 12.89 12.97 13.60 14.07 13.54 13.63 13.78 13.02 13.57 14.11 13.60	8.77 8.50 8.75	30.21 25.91 24.32 26.90 23.88 24.41 24.65 25.25 26.11 24.39 25.94	30.88 30.38 31.42 33.46 34.56 87.95 37.74 35.80 36.64 31.56 34.34 33.66
Ш.	1890. 16. Mai abends 17. " morgens 17. " abends	31.5 80.0 30.5	_	3.73 5.20 4.03				12.55 18.84 12.67	8.82 8.64 8.64	  -  -	29.72 87.87 31.80
IV.	1892. 17. Mai abends 18. " morgens 18. " abends	33.3 81.8 32.6	  -  -	5.49 <b>7.95</b> 5.44	_ _ _		  -  -	14.87 17.06 14.46	9.38 9.11 9.02	  -  -	36.92 46.60 37.62

Kuh.

subst			Trock	fettfr ensubs thalter	tanz			Prod	uziert	·			chstiere.
Milchzucker.	Asche.	fettfreie Trockensubstanz.	Eiweiss.	Milchzucker.	Asche.	Kilch.	Trocken-	fettfreie K Trocken- substanz.	ы Eiweiss.	gy Fett.	Kilchzucker	д Asche.	Zahl der Versuchstiere.
  34.29 81.02	   6.27 5.11	    67.58	   37.93 <b>84.84</b> 	- - 50.54 51.18	  9.24 8.41 	145 140 140 140 160 130 60 110 170		    11.96 5.56	  4.53 1.94	  5.67 8.61	  6.04 2.84		45
38.49 38.00 38.21 37.01 37.08 34.26 85.82 35.82 36.62 35.92 37.71 36.26 37.54 35.07	5.67 5.93 6.84		39.11 37.74 37.65 37.90 37.31 41.12 88.81 39.06 38.40 39.86 38.16 37.14 39.11 34.90	54.98 54.99 53.95 56.89 52.36 56.56 57.06 56.80 56.70	9.35 8.40 9.30 8.25 8.93 10.45 9.01 8.09 7.31 8.82 8.30 9.09 8.65 7.65	120 130 120 170 145 145	16.04 15.50 16.26 15.47 22.05 19.72 20.40 18.96 19.76 19.29 18.23 18.34 18.36	11.40 10.71 11.32 10.61 14.67 12.91 12.66 11.81 12.68 12.36 12.48 12.03 12.17 12.88	4.46 4.04 4.26 4.01 5.47 5.22 4.88 4.66 4.87 4.76 4.46 4.49	4.64 4.79 4.94 4.86 7.38 6.81 7.74 7.15 7.08 7.07 5.75 6.29 6.17 5.48	6.17 5.89 6.23 5.72 8.35 6.75 7.20 6.79 7.20 6.93 6.87 6.64 6.89 6.42	1.07 0.90 1.05 0.88 1.31 1.35 1.14 1.06 0.93 1.08 1.04 1.09 0.99	
_	_ _ _	70.3 <b>62.4</b> 68.2		=	=	_ _ _	_ _ _	<u>-</u> .	=	=	<u>-</u>	<u>-</u>	2
_	_ _ _	63.08 58.40 62.37			_	5.5 3.00 4.5	8 817.8 511.8 650.7	g 491.1 278.8 405.9	_	g 326.7 238.5 244.8	=	  -  -	1

Noch Tabelle I.

0.			Zusa	mmer	setzu	ıng d	er 1	filch		100Tr	ocken- ent-
Versuchs-No.	Datum.	Spec. Gewicht.	Eiweiss.	Fett.	Milchzucker.	Asche.	Acidität.	Trocken- substanz.	fettfreie Trockensubstanz.	Eiweiss.	Fett.
	19. Mai morgens 21. " morgens	32.6 31.9	_	5.80 5.00	-	_	1	15.03 13.98		_	38.58 35.98
٧.	1893.  18. Sept. morgens 18. "abends 19. "morgens 19. "abends 20. "morgens 20. "abends 21. "morgens	31.5 30.7 <b>82.0</b> 31.7 31.8 32.7 30.0	8.40	4.92 5.27 5.01 4.52 4.26	4.36 4.70 4.71 4.89 4.69	0.74 0.73 0.74 0.74	7.5 7.0 8.5 —	13.32 13.58 14.12 13.68 13.21 13.05 12.81	8.66 8.85 8.67 8.69 8.79	26.06 24.08 24.34 25.43 25.51	36.23 87.82 36.62 34.21 32.64
VI.	16. Oktob. abends 17. , morgens 17. , abends 18. , morgens 18. , abends 19. , morgens	29.5 29.9 28.3 <b>27.9</b> 29.8 30.2	3.17 2.90 <b>8.11</b> 2.97	3.78 4.58 4.47 6.28 3.89 3.84	4.46 3.83 4.05 4.35	-	6.0 5.0 <b>5.0</b> <b>6.</b> 5	12.14 12.95 11.80 18.46 12.39 12.42	8.37 7.33 7.28 8.50	24.48 24.57 28.10 23.97	35.36 37.90 <b>46.28</b> 31.39
VII.	1894. 25. Sept. abends 26. ,, morgens 26. ,, abends 27. ,, morgens	33.0 <b>82.6</b> 33.5 32.7	3.73 <b>8.79</b> 3.71 3.5	4.89 4.11	5.05	0.74 0.74	7.4	13.29 14.87 13.55 13.33	9.48 9.44		<b>84.08</b> 30.33
TIII.	Versuch von CHEVALIER U. HENRY Eselinnen	=	1.82 1.12	0.11 0.13		0.34 0.61	-		8.24 7.63	21.79 14.43	1.32 1.68
IX.	Versuch v. Volpe	ļ. — —		3.83 4.95		_	_	11.33 <b>18.4</b> 1	7.50 8. <b>46</b>	<i>26.56</i> <b>29.0</b> 8	<i>32.31</i> <b>86.91</b>

Kuh.

subst			Troc	) fettfi kensub nthalte	stanz			Pro	duzier	t			chstiere.
Milchzucker.	Asche.	fettfreie Trockensubstanz.	Eiweiss.	Milchzucker.	Asche.	Milch.	Trocken- substanz.	fettfreie Trocken- substanz.	Eiweiss.	Fett.	Milchzucker.	Asche.	Zahl der Versuchstiere.
			<u> </u>	<u> </u>		kg	g	g	g	g	g	g	
_	_	61.41 64.28		_	=	5.5 6.0	825.0 838.8		=	319.0 300.0		_	_
35.66 32.11 88.29 34.43 37.02 35.94 35.52	5.83 5.20 5.34 5.63 5 69	63.0 62.7 63.4 65.7 67.3	40.76	58.10 54.32 56.27 53.36	9.14 8.29 8.42 8.56 8.44	20 16 18.5 22 21 24 24	2660 2173 1926 3010 2774 3132 3074	1744 1386 1215 1908 1825 2110 2008	705.6 799.2	1022	950 697 <b>684</b> 1036 1027 1126 1092	126 100 161 155 178	9
33.44 34.44 33.39 <b>80.09</b> 35.11 36.55		68.86 64.65 62.12 54.44 68.60 69.08	37.87 39.56 48.01 35.00	53.28 52.25 56.02 51.17	9.26	4.75 4.25 2.75 0.75 3.50 3.25	552 324 101 434	364 357 223 54 295 278	139 135 65 28 104 95	179 195 101 47 139 125		36.6 34.0 — — —	2 
37.09 <b>85.14</b> 36.75 36.53	5.15 5.46	69.67	7 <b>40.00</b> 39.30	58.27 52.75	7.80 7.83	3.00 2.85 2.85 3.00	<b>888</b> 386	278 228 269 279	112 89 106 105	121 115 117 131	148 119 142 146	24 17 21 21	1 - -
72.82 76.03		98.68 98.32			4.14 10.17	  -	_	_	_	_	_	_	<u>_</u>
35.66 83.98	_	66.19 63.8	46.00 46.09			  -	_	_	_	=	_	_	_  -

Tabelle II.

.0					Zusa	mme	nsetzi	ing d	ler :	Milch		100Tr	ocken- ent-
Versuchs-No.		Dat	um.	Spec. Gewicht.	Eiweiss.	Fett.	Milchzucker	Asche.	Acidität.	Trockensubstanz.	fettfreie Trocken- substanz.	Eiweiss.	Fett.
		189	94.										
	6. 6. 7. 7. 8. 8. 9. 10. 10. 11. 11. 12. 13.	n n n n n n n n n n n n n n n n n n n	abends morgens	32.7 31.5 32.8 31.8 26.3 29.0 31.2 31.4 31.8 30.0 84.8 33.7 31.9		4.24 8.28 4.29 3.75 4.09 3.06 6.80 8.86 3.26 3.20	4.54 4.68 2.91 3.98 3.79 - 3.91 3.98 2.90 4.07 4.32	0.87 1.02 1.00 0.98 0.98 1.00 1.16 1.07 0.99 0.95	9.0 5.0 6.4 7.8 7.0 8.0 5.0 8.0 8.7	11.80 13.47 12.88 13.26 11.85 15.94 18.68 12.42 11.86	8.91 8.56 8.95 8.95 9.12 9.04 7.86 8.14 9.13 9.17 8.79 9.14 9.82 9.16 8.66	30.14 — 31.07 30.97 33.31	25.49 25.30 30.40 28.44 30.96 28.65 35.04 29.08 31.85 29.11 30.84 25.83 42.66 28.27 26.25 26.98
	16. 17. 17. 18. 18. 19. 20.	n n n n n	abends morgens abends morgens abends morgens abends morgens	33.7 33.3 35.5 32.7 28.2 31.7 32.2 33.2	4.03 4.47 4.18 4.31	3.47 3.72 3.80 3.37 3.90 2.70 3.51 3.61	3.95 2.33 8.89 3.58	1.13 1.07 1.01	4.0 6.5 7.5	13.08 13.21 13.73 12.60 12.00 11.55 12.75 13.20	9.61 9.49 9.93 9.23 8.10 8.85 9.24 9.59	29.30 32.26 32.00 37.25 <b>86.19</b> 33.80 33.25	26.52 28.16 27.68 26.90 32.50 23.38 27.53 27.34

Ziege.

subst halte			Troc	) fettf kensub nthalt	stanz			Prod	uzier	t		
Milchzucker.	Asche.	fettfreie Trocken- substanz.	Eiweiss.	Milchzucker.	Asche.	os Milch.	Trocken- substanz.	fettfreie re Trocken- substanz.	o Eiweiss.	og Fett.	o Milchzucker.	re Asche.
						<u> </u>						
_	- 6.73	76.22 74.69 69.59	=	<u>-</u>	9.67	1010 1285 1001	118.1 147.3 128.7	88.0 110.0 89.6	_ _ _	30.1 37.3 39.1	  -  -	- 8.7
34.36	6.79 6.91	71.71 69.04	40.13		9.47 10 02	940	117.3	83.9	 23.8	33.4	=	8.3 — 8.2
36.93 24. <i>05</i>		71.35 64.95	39.49 <b>4</b> 9.11	51.77 <i>3</i> 7.02	9.59 12.98	730	120.2 88.3	85.7 57.4	28.2	34.5 31.0	21.2	5.7
5. <b>22</b> 28.13	7.40	<b>72.03 68.15</b>	50.87 44.22	48.88 41.98	— 10 85	804 642	90.8 86.5	64.4 78.9	88.0 26.1	26.4 27.5		6.4
-	7.62	70.89	_	_	10.75	687	88.5	62.7	_	25.8	-	6.7
33.91		69.15	44.92	42.64		712	94.4	65.3	29.3	29.1	27.8	7.0
33.59	8.43	74.18	41.75	45.27		792	93.8	69.6	29.1	24.2 25.0	31.5 10.6	7.9 4.3
18.19 29.75	7.26	57.34 71.78	58.09 <b>49.2</b> 8	31.73 41.44		367 507	58.5 <b>69.4</b>	33.5 <b>49</b> .8	19 5 24.5			5.4
34.78	8.01	73.75	41.26	47.16	10.86	747	92.8	67.4	28.2	24.4	32.3	7.4
37.35		73.01	38.34	51.15	10.95	842	99.9	63.0	27.9	26.9	37.3	8.0
_		73.47			10.71	522	68.3	50.2	_	18.1		5.4
29.30	7.68	71.84 72 32	40.78	40.78	10.68	527 522	69.6 71.7	50.0 51.8	20.4 23.1	19.6 19.8	20.4 21.2	5.3 5.5
29.64 33.49	8.13	73.25	44.61 43.66	40.98 42.79	11.10	569	71.7	52.5	22.9	19.2	22.5	5.8
19.42		67.50	55.18	28.76		542	65.0	43.9	24.2	21.1	12.6	6.1
9.85	9.24	76.68	47.28	88.80	12.05	617	71.8	54.6	25.8	16.7	20.9	6.6
28.08		72.47	46.58	37.98		486	62.0	44.9	20.9	17.1	17.4	5.0
29.47	7.86	72.65	45.77	40.56	10.81	505	66.7	48.4	22.2	18.2	19.6	5.2

•

Versuche zur Entscheidung der Frage, ob salpetersaure Salze für die Entwicklung der landw. Kulturgewächse unentbehrlich sind?

Von

Dr. OTTO PITSCH, unter Mitwirkung des Chemikers J. VAN HAARST.

(Ausgeführt an der Reichslandbauschule zu Wageningen (Niederlande.)

# III. 1)

Die Weise, wie die im folgenden zu besprechenden Versuche ausgeführt wurden, ist in Bd. XLII dieser Zeitschrift ausführlich beschrieben worden, sodass ich den Leser dahin ver-Erwähnt sei nur, dass in der zu den Versuchen weisen kann. verwendeten Erde die Salpeterbakterien getötet sind und dass die Oberfläche des Bodens in den Kulturgefässen mit einer Lage Watte so bedeckt ist, dass ein Eindringen von Salpeterbakterien in den Boden vollkommen verhütet wird. Die Bildung von Salpeter im Boden kann demnach nicht stattfinden und hat bei den Versuchen auch niemals stattgefunden während der gesamten Vegetationsdauer der Pflanzen. Nachdem die Salpeterbakterien im Boden getötet waren, ist demselben sein gesamter Salpeter durch Extraktion mit destilliertem Wasser entzogen. Der Wassergehalt des Bodens war bei den verschiedenen Gefässen während des Wachstums der Pflanzen soviel wie möglich derselbe, also in den verschiedenen Gefässen gleich hoch. Auch die Düngung war dieselbe mit alleiniger Ausnahme des Stickstoffdüngers. welcher entweder aus Salpeter oder aus einem Ammoniaksalze bestand und auch nach Quantität verschieden bemessen sein konnte.

<sup>1)</sup> Fortsetzung der in Bd. XLII, S. 1 ff. mitgeteilten.

### Versuch des Jahres 1892.

Auf S. 22 Bd. XLII heisst es: "Im Gegensatze nämlich zu allen anderen von uns angebauten Kulturgewächsen war das Wachstum der mit Salpeter oder Ammoniak gedüngten Pflanzen beim Weizen nicht sichtbar verschieden . . . . Worin die Ursache dieses abweichenden Verhaltens des Winterweizens mit anderen Gewächsen liegt, weiss ich nicht zu erklären."

Die Versuche des Jahres 1892 hatten nun den Zweck, festzustellen, ob das Resultat des Jahres 1886/87 mit Weizen ein zufälliges gewesen ist, oder ob in der That für den Weizen Ammoniak und Salpeter gleichwertige Nahrungsstoffe sind. Der Versuch wurde mit Sommerweizen und zwar mit der Varietät Fern- oder Aprilweizen angestellt.

Zu diesem Versuche wurde wiederum ein fruchtbarer Sandboden gewählt, welcher durch die folgenden Angaben noch etwas näher charakterisiert wird. Der Boden wurde untersucht, nachdem demselben der Salpeter durch Extraktion mit destilliertem Wasser entzogen war und sein Wassergehalt durch Erwärmung wiederum soweit vermindert war, dass der Dünger sich mit der Erde vollständig gleichmässig vermengen liess. Die Untersuchung ergab, dass der Boden einen Gehalt an Stickstoff hatte von 0.105 %, an Phosphorsäure von 0.27 % und an Kali von 0.11 %. Seine Gewichtswasserkapazität betrug 18 %.

Düngung des Bodens in den verschiedenen Kulturgefässen. Auf jedes Kilo Erde wurde bei allen Gefässen eine Düngung von 0.22 g schwefelsaures Kali und 0.22 g Monocalciumphosphat gegeben, welche einer Düngung von 0.118 g Kali und 0.106 g Phosphorsäure pro Kilo Erde entsprach. Die Erde in den Gefässen I und II erhielt keinen Stickstoffdünger, während mit der gesamten Bodenmasse in Gefäss III und IV je 5 g schwefelsaures Ammoniak, mit der Erde in Gefäss V 2.5 g schwefelsaures Ammoniak und schlieslich mit der gesamten Erdmenge in Gefäss VI 6.44 g Natronsalpeter vermengt wurden. Die Stickstoffdüngung betrug somit für die Gefässe III, IV und VI 1.05 g pro Gefäss, für das Gefäss V 0.53 g.

Ernte. Die Aufzeichnungen über das Wachstum der Pflanzen mitzuteilen ist überflüssig, da das Ernteresultat mit diesen Aufzeichnungen im guten Einklange steht. Die Saat des Weizens fand am 13. April, die Ernte der Pflanzen am 6. September statt. In jedem Gefässe standen 8 Pflanzen.

Es wurde an Trokensubstanz geerntet in Grammen:

	Gefä		nummer und Stic stoffdüngung.	k-		Körner	Stroh	Kaff	Total
П	Kein	е				27.25	30.30	4.95	62.50
$\mathbf{III}$	5	g	Ammoniaksulfat			22.24	27.65	4.45	54.40
· IA	5	ğ	**			21.10	26.00	4.25	51.35
V	2.5	g	"			25.60	32.45	4.90	62.95
VI	6.44	g	Salpeter			37.55	46.50	6.00	90.05

Die Trockensubstanz der Ernte enthielt an Stickstoff, Phosphorsäure und Asche in Prozenten:

		Körner	- Fri	:	Stroh		Kaff
Gefässnummer.	Stickstoff.	Phosphor-säure.	Asche.	Stickstoff.	Phosphor- säure.	Asche.	Stickstoff.
	%	º/o	%	°/o	°/o	°/ <sub>0</sub>	%
П	3.39 3.38 3.54 3.41 3.53	1 26 1.17 1.21 1.27 1.14	2.40 2.38 2.40 2.47 2.19	1.10 1.30 1.30 1.16 0.90	1.66 1.42 1.45 1.70 1.17	15.44 14.74 14.07 15.57 13.69	1.13 1.20 1.38 1.06 1.02

Der Wassergehalt der Erde in den verschiedenen Gefässen betrug beim Beginne des Versuches 50 % der Wasserkapazität. Am 23. Juni wurde der Wassergehalt jedes Gefässes mit 200 g, am 27. Juni und am 29. Juni wiederum mit je 200 g, am 17. August mit 300 und am 19 und 29. August noch mit je 200 g vermindert, so dass vom 29. August ab der Wassergehalt des Bodens in jedem Gefässe nur noch 33 % der Wasserkapazität betrug.

Die Transpiration der Pflanzen betrug bei Gefäss II III IV V VI 18.72 17.76 16.23 16.84 24.50 kg.

Aus dem Boden von Gefäss I, dessen Oberfläche ebenfalls mit Watte bedeckt war, in welchem aber keine Pflanzen standen, verdampften 0.66 kg Wasser.

Das Resultat dieses Versuches stimmt nicht mit demjenigen des Versuches im Jahre 1886/87, wohl dagegen mit demjenigen aller übrigen Versuche überein, welche im XXXIV. und XLII Bd. dieser Zeitschrift vermeldet sind. Auch für den Weizen ist also Salpeter ein vorteilhafterer Nahrungsstoff, als schwefelsaures Ammoniak. Der Ertrag an Trockensubstanz der mit

Salpeter gedüngten Pflanzen übertrifft denjenigen der mit Ammoniak gedüngten um 43 %. Dass der Salpeterstickstoff für die Pflanze wertvoller ist, erhellt auch daraus, dass der Stickstoffgehalt (ebenso wie der Aschengehalt) der mit Salpeter gedüngten Pflanzen prozentisch niedriger ist, eine Erscheinung, welche auch bei den früheren Versuchen häufig eingetreten ist.

Die Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak hat keinen höheren Ernteertrag geliefert, als der Boden, welcher keine Stickstoffdüngung erhalten hat. Bei dem mit 5 g schwefelsauren Ammoniak gedüngten Boden (Gefäss III und IV) ist der Ernteertrag selbst herabgedrückt; die stärkere Düngung hat somit schädlich gewirkt.

## Versuch des Jahres 1893.

Zweck des Versuches. Die während einer langen Reihe von Jahren fortgesetzten Versuche mit verschiedenen Kulturgewächsen ergaben allerdings stets das Resultat, dass Salpeter eine viel vorteilhaftere Stickstoffnahrung für die Kulturgewächse ist, als Ammoniaksalze, die Differenz des Ernteertrages zwischen mit Salpeter einerseits, mit Ammoniaksalzen andererseits gedüngten Pflanzen war jedoch in den verschiedenen Jahren eine ungleich grosse, so dass in dem einen Jahre die Pflanzen relativ mehr Vorteil zogen von der Ammoniakdüngung, als in einem anderen Jahre. Diese Differenz kann die Folge sein von ungleicher Witterung in den verschiedenen Jahren, sie kann auch hervorgerufen sein durch eine Verschiedenheit des Bodens, welcher in den verschiedenen Jahren nicht genau derselbe war.

Dass auch die Stärke der Düngung dabei von Einfluss gewesen sein wird, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Durch die Versuche dieses und des folgenden Jahres sollte nun festgestellt werden, ob nicht durch das eine oder andere Mittel die Wirkung der Ammoniaksalze im Boden erhöht werden kann.

Frühere Versuche hatten schon ergeben, dass ein merkbarer Unterschied in der Entwicklung der Pflanzen resp. im Ernteresultate nicht erhalten wurde, wenn anstatt schwefelsauren Ammoniaks phosphorsaures verwendet wurde. Bei den nun zu besprechenden Versuchen sollte nun festgestellt werden, ob nicht durch eine Beigabe von Chlorkalium oder Chlornatrium eine vorteilhaftere Wirkung der Ammoniaksalze zu erzielen ist.

Der zu den Versuchen gewählte Boden war, wie früher, ein fruchtbarer Sandboden mit einer Gewichtswasserkapazität von 18.8 %. Sein Gehalt an Stickstoff betrug 0.076 %, an Phosphorsäure 0.22 % und an Kali 0.086 %. Alle diese Zahlen gelten für den Boden nach dessen Extraktion durch destilliertes Wasser, sowie er also thatsächlich für den Versuch verwendet wurde.

Düngung. Die Düngermenge wurde für alle Gefässe so bemessen, dass auf jedes Kilo Erde 0.11 g schwefelsaures Kali und 0.11 g Monocalciumphosphat kam, also pro Kilo Erde 0.059 g Kali und 0.053 g Phosphorsäure. Ferner kamen auf die gesamte Bodenmasse jedes Gefässes noch die folgenden Düngermengen:

Gefäss	Ι	2	g	schwefels.	Ammoniak,	Gefäss	ΑI	2 g	schwefels.	Ammoniak,
"	$\mathbf{II}$	4	"	,,	,,	"	ΑII	4 ,,	,,	"
	Ш	2	"	"	,,	"	A III	2 "	,,	,,
				u. 1.77 g Cl	hlornatrium,				u. 1.34 g (	hlorkalium,
,,	IV	4	,,	schwefels,	Ammoniak	,,	AIV	4 ,,	schwefels.	Ammoniak
				u. 3.54 g C	hlornatrium,				u. 2.68 g (	Chlorkalium,
,,	V	2	.57	g Natron	salpeter,	11	ΑV	2.57	g Natron	salpeter,
	VΙ				-		a vi			-

Die Beigaben von Chlornatrium und Chlorkalium waren somit so bemessen, dass die Quantität Natrium und Kalium in den Chlorsalzen mit den Mengen Natrium übereinstimmte, welche der Natronsalpeter enthielt. 1.77 g Chlornatrium und 1.34 g Chlorkalium enthalten also soviel Natron resp. Kali wie 2.57 g Salpeter u. s. w.

Kulturpflanze. Der Versuch wurde mit Probsteier Hafer angestellt und standen in jedem Gefässe 8 Pflanzen.

Ernteresultat. Es wurde an Trockensubstanz in Grammen geerntet an

Nummer des Gefässes und Düngung	Körner lie Körner waren ihrer Spelzen beraubt)	Kaff	Stroh	Total
$I \ 2 \ g \ (NH_4)_2 SO_4 \ . \ .$	6.05	3.35	14.20	23.60
II 4 ,, $(NH_4)_2SO_4$	3.75	225	11.20	17.20
III 2 , $(NH_4)_2SO_4 + NaCl$	7.30	4.35	18 30	29.95
IV 4 , $(NH_4)_2SO_4 + NaCl$	7.10	4.10	18 30	29.50
V 2.57, NaNO <sub>3</sub>	12.50	6.70	28.75	47.95
VI 5.20, NaNO <sub>3</sub>	17.70	8.80	34.70	61.20
Versuchs-Stationen XLVI.			25	

			er des ( l Düng			88		(6	Körner die Körner waren ihrer Spelzen beraubt)	Kaff	Stroh	Total
ΑI	2	g	$(NH_4)_2$	804					4.40	2.90	11.10	18.40
ΑΠ	4	,,	$(NH_4)_2$	$SO_{4}$					2.40	2.70	11.05	16.15
AIII	2	"	$(NH_4)_2$	$SO_4$	+	K(	Cl		4.95	4.10	14.55	23.60
AIV	4	,,	$(NH_4)_2$	$SO_4$	+	K	Cl		5.60	3.45	15.40	24.45
$\mathbf{A}\mathbf{\nabla}$	2.57	7 ,,	NaNO <sub>B</sub>						12.6	5.50	21.50	39.60
AVI	5.20	) "	NaNO <sub>8</sub>						21.80	8.90	35.60	66.30

Mit dem Ernteergebnis stimmen die Zahlen, welche die Transspirationsgrösse der Pflanzen in den verschiedenen Gefässen angeben, gut überein. Es wurde nämlich durch die Pflanzen an Wasser in Kilos transspiriert bei

Gefäss I	TT	TTT	TV	V	VI
8.34	6.82	11.47	11.17	18.99	21.29
Gefäss AI	A IT	A TIT	A IV	10.33 A <b>V</b>	A VI
7.09	7.28	9.62	10.25	13.8 (?)	23.23

Der Wassergehalt des Bodens in den Gefässen betrug im Beginne  $50\,^{\circ}/_{\circ}$  der Wasserkapazität, vom 24. Juni ab  $40\,^{\circ}/_{\circ}$  und vom 22. Juli ab  $35\,^{\circ}/_{\circ}$  von der letzteren.

Das Resultat des Versuches, soweit sich dieses aus dem Ergebnis der Ernte ableiten lässt, ist folgendes:

- Die Salpeterdüngung wirkte auch bei diesen Versuchen bei Weitem am vorteilhaftesten. Die Ernte an Trockensubstanz von den mit Salpeter gedüngten Pflanzen übertraf die grösste Ernte der übrigen Gefässe noch mit 27 % und 40 %.
- 2. Sowohl die Beigabe von Chlornatrium als von Chlorkalium zur Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak hat eine erheblich höhere Ernte an Trockensubstanz zur Folge gestellt, wie die ausschliessliche Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak.
- 3. Durch die stärkere Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak (Gefäss II und A II) ist eine nicht unbedeutend geringere Ernte erzielt, als durch die schwäehere Düngung (Gefäss I und A I). Durch die Beigabe von Chlornatrium sowohl wie von Chlorkalium ist der Unterschied in der Wirkung der schwächeren und der stärkeren Ammoniakdüngung aufgehoben (Gefäss III, IV und A III A IV).

Dass die Pflanzen in allen Gefässen der Nummern I bis VI eine höhere Ernte geliefert haben, als in den Nummern A I

bis AVI, kann in dem verschiedenen Standorte liegen. Die Gefässe der ersten und zweiten Gruppe standen nämlich in zwei verschiedenen Glashäusern.

Gehalt der Trockensubstanz der Ernten an Stickstoff, Phosphorsäure und Asche:

			Kaff				
Gefässnummer.	Stickstoff.	Phosphor-säure.	Asche.	Stickstoff.	Phosphor-säure.	~ Asche.	Stickstoff.
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.52 4.65 4.84 4.76 4.19 4.14	1.49	3.28 3.22 3.17 3.18 2.98 2.94	2.72 2.07 2.04 1.76	4.45 5.28 5.00 4.86 2.69 2.19	20.31 20.72 19.18 18.67 13.00 13.96	1.54 1.41 1.35 1.49 1.26 0.94
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3.84 4.05 4.33 4.95 3.86 3.69	1.45 1.63 1.61 1.48	3.21 3.11 3.05 3.07 2.88 2.82	1.91 1.85 1.59	4.28 4.00 4.45 4.44 2.40 2.03	18.83 17.43 16.92 18.22 15.66 14.19	1.37 1.62 1.34 1.33 1.20 1.14

Der Gehalt an Asche, Stickstoff und Phosphorsäure hat sich durch die Beigabe von Chlornatrium nicht wesentlich geändert; der Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure ist allein ein wenig höher. Sehr viel niedriger, als bei den mit Ammoniak gedüngten Pflanzen, ist bei den mit Salpeter gedüngten der Gehalt an Asche, Stickstoff und Phosphorsäure, wie aus den Zahlen für den Gehalt dieser Stoffe im Stroh vor allem ersichtlich wird.

#### Versuch des Jahres 1894.

Der Versuch dieses Jahres ist eine Wiederholung desjenigen im Jahre 1893. Derselbe wurde wiederum ausgeführt mit Hafer, und zwar mit der Varietät "Belgischer gelber Hafer".

Die Analyse des Bodens wurde ebenfalls wiederum vorgenommen, nachdem derselbe seiner Salpetersäure durch Extraktion mit destilliertem Wasser beraubt war.

Das Ergebnis der mechanischen Analyse war, dass der Boden bestand aus:

Steinkies			0.43 %,
Grobkies			2.93 ,
Feinkies			32.92
Grobsand			37.75 <sup>"</sup>
Feinsand			16.13 "
Staub .			9.84 "

Der Staub wurde in dem durch Wagner modifizierten Kühnschen Schlämmcylinder abgeschlämmt und enthielt 33.33  $^{\circ}/_{o}$  Thon und 66.67  $^{\circ}/_{o}$  Staubsand.

Die chemische Analyse ergab

	Glühverlust von .			
,,	Stickstoffgehalt von			0.13 ,,
"	Phosphorsäuregehalt	von		0.23 ,,
"	Kaligehalt von			0.09 "

während schliesslich die Wasserkapazität 22.2% betrug.

Düngung. In jedem Gefässe wurde dem Boden pro Kilo Erde als Dünger gegeben: 0.11 g schwefelsaures Kali und 0.139 g Monocalciumphosphat entsprechend 0.053 Kali und 0.067 Phosphorsäure. Ausserdem erhielt die Erde pro Kulturgefäss noch die folgende Düngung:

Gefäss I 5.13 g Natronsalpeter = 0.848 g Stickstoff.

- " II 4 " schwefelsaures Ammoniak = 0.848 g Stickstoff und 3.5 g
  Chlornatrium, also ebensoviel Natrium, als in 5.13 g Natronsalpeter enthalten ist.
- " III 4 " schwefelsaures Ammoniak = 0.848 g Stickstoff, 7 " Chlornatrium.
  - IV 4 ,, schwefelsaures Ammoniak = 0.848 g Stickstoff.
- ", V 4 ", phosphorsaures Ammoniak = 0.848 g Stickstoff und 2.1516 g
  Phosphorsäure.
  - 1.51 ,, kohlensauren Kalk.
- , IV 4 , phosphorsaures Ammoniak,
  - 1.51 ,, kohlensauren Kalk,
  - 3.50 ,, Chlornatrium.

Der Wassergehalt des Bodens war in allen Gefässen derselbe und betrug vom Beginne der Versuchsanstellung bis zum 7. Juli  $50\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  der Wasserkapazität des Boden, vom 7. Juli bis 18. Juli  $40\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  und vom letzten Datum ab  $30\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  der Wasserkapazität.

Ernte. Die bei 100°C. getrocknete Ernte ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

		Körner	Kaff	Stroh	Total
		g	g	g	g
Gefäss	Ι	14.80	2.70	28.80	46.30
,,	П	10.00	1.80	20.80	32.60
	П	9.30	1.50	21.50	32.30

		Körner	Kaff	Stroh	Total
		g	g	g	g
Gefäss	ΙV	5.50	1.00	12.80	19.30
,,	V	3.40	1.00	10.40	14.80
•	VΙ	10.60	2.30	25.10	38.00

Prozentischer Gehalt der Trockensubstanz der Ernte an Stickstoff, Phosphorsäure und Asche.

		Körner			Kaff		
Gefäss	Stick- stoff.	Phosphor- säure.	Asche.	Stick- stoff.	Phosphor- säure.	Asche.	Stickstoff
I II III IV V V	3.74 4.40 3.35 4.06 4.21 4.36	1.62 1.79 1.69 1.77 2.03 1.81	4.87 5.68 5.06 5.96 6.11 5.30	1.96 1.96 1.93 2.34 2.58 1.93	2.08 4.67 4.04 4.43 5.46 4.59	14.56 18.14 17.73 18.55 19.51 18.22	2.46 2.59 2.32 2.80 2.48 2.68

Das Resultat dieses Versuches bestätigt dasjenige des Jahres 1893, sodass mit Bestimmtheit angenommen werden kann, dass die Beidüngung mit Chlornatrium den Ernteertrag der mit Ammoniak gedüngten Pflanzen gesteigert hat; allerdings ist die Vermehrung der Ernte in keinem Falle so bedeutend, dass dadurch ein annähernd gleicher Ertrag erzielt wurde, wie bei der Salpeterdüngung.

Bei dem Versuche dieses Jahres sind direkt zu vergleichen nur die Erträge der Gefässe I bis IV, da nur bei diesen vier Gefässen die Wachstumsbedingungen mit alleiniger Ausnahme der Art der Stickstoffdüngung und der Beidüngung von Chlornatrium vollständig gleich waren. Vergleichen wir nur die Ernte an totaler Trockensubstanz dieser vier Gefässe, so ersehen wir, dass die Ernte der mit Salpeter gedüngten Pflanzen (Gefäss I) diejenige der mit schwefelsaurem Ammoniak + Chlornatrium gedüngten Pflanzen (Gefäss II und III) im Durchschnitt mit 42,6 % übertraf. Der Ernteertrag der mit schwefelsaurem Ammoniak + Chlornatrium gedüngten Pflanzen übertraf denjenigen der ausschliesslich mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngten Pflanzen um 68%, die Düngung mit Chlornatrium hat demnach eine ausserordentlich günstige Wirkung ausgeübt. Die stärkere Düngung mit Chlornatrium (Gefäss III) hat keine Ertragsdifferenz gegenüber der schwächeren Düngung mit diesem Salze (Gefäss II) zur Folge gehabt.

Eigentümlich war das Wachstum der Pflanzen in den Gefässen V und VI im Vergleiche zum Wachstum derselben in den Gefässen II, III und IV. Der Boden in den Gefässen V und VI hatte nämlich eine erheblich stärkere Düngung an Phosphorsäure erhalten, und demselben war eine Quantität kohlensaurer Kalk beigemischt, dessen Kalkgehalt mit dem Kalkgehalte in 0.139 g Monocalciumphosphat pro Kilo Erde übereinstimmte. Gefäss VI hatte schliesslich eine Beidüngung von Chlornatrium erhalten, Gefäss V nicht. Wir haben somit die Pflanzen in Gefäss V mit denjenigen in Gefäss IV, diejenigen in Gefäss VI mit denen in Gefäss II und III zu vergleichen.

Die stärkere Düngung mit Phosphorsäure hat zur Folge gehabt, dass das Wachstum der Pflanzen in Gefäss V während der ganzen Wachstumsperiode demjenigen der Pflanzen in Gefäss IV gegenüber zurückgeblieben ist. Anstatt 19.3 g in Gefäss IV sind nur 14.8 g Trockensubstanz in Gefäss V geerntet. Im Gefässe VI entwickelten sich die Pflanzen im Beginne auch sehr langsam, und blieben dieselben im Wachstum gegenüber den Pflanzen im Gefässe II und III ein wenig zurück, was auch aus einem geringen Unterschiede der Transspirationsgrösse folgt. Die Pflanzen in den Gefässen II und III verdampften nämlich bis zum 4. Juni 1.38 resp. 1.39 kg Wasser, die Pflanzen in Gefäss VI 1.33 kg. Gross ist der Unterschied allerdings nicht. Vom 12. Juni ab wuchsen nun aber die Pflanzen in Gefäss VI kräftiger, als in Gefäss II und III. sodass der Ertrag dann auch 38 g an Trockensubstanz betrug gegenüber 32.6 resp. 32.3 in den Gefässen II und III.

Hier haben wir somit die eigentümliche Erscheinung, dass das Wachstum der mit Ammoniakstickstoff gedüngten Pflanzen durch eine stärkere Phosphorsäuredüngung beeinträchtigt und dadurch der Ernteertrag herabgedrückt ist, während durch die Beidüngung mit einer kleinen Dosis Chlornatrium die stärkere Phosphorsäuredüngung erheblich günstiger gewirkt hat, als die schwächere.

Der Frage, welcher Art die das Wachstum der Pflanzen fördernde Wirkung des Chlornatriums resp. Chlorkaliums eigentlich gewesen ist, sind wir nicht näher getreten. Die Versuche lassen somit die Frage unbeantwortet, ob wir hier an eine direkte Wirkung zu denken haben in der Weise, dass diese Stoffe als Nährstoff durch die Pflanzen aufgenommen worden

sind, oder an eine indirekte, derart, dass für die Pflanzen vorteilhafte Umsetzungen im Boden stattgefunden haben. Untersuchungen von M. PAGNOUL "Recherches relatives à la composition saline de la pomme de terre et de l'avoine" 1) machen die letzteren Annahmen wahrscheinlich.

Um diese Wahrscheinlichkeit deutlich zu machen, müssen wir die Versuche von Pagnoul kurz resumieren.

Derselbe wählte zu seinen Anbauversuchen mit Kartoffeln und Hafer einen sehr unfruchtbaren Quarzsand mit einem Gehalte von:

0.00495 % an kohlensaurem Kalke,

0.00232 ,, ,, Phosphorsäure,

0.00658 ,, ,, Kali, 0.11000 ,, ,, Eisen und Thonerdeoxyd.

Mit diesem Sande füllte Pagnoul 12 Gefässe (25 Liter Inhalt) und düngte die Pflanzen, welche er darin anbaute, mit Lösungen von Düngesalzen mit Ausnahme des kohlensauren Kalkes, welchen er — im Falle damit gedüngt wurde — vorher mit dem Sande vermengte. Dem Boden aller Gefässe wurde eine Stickstoffdüngung und eine Phosphorsäuredüngung gegeben. welche erstere entweder aus schwefelsaurem Ammoniak oder Salpeter bestand, während die letztere aus Kalksuperphosphat aus phosphorsaurem Kali oder phosphorsaurem Natron bestand. Die 12 Gefässe wurden nun in 3 Gruppen von je 4 Gefässen geteilt, von denen die 4 Gefässe der ersten Gruppe neben der Stickstoff- und Phosphorsäuredüngung ausschliesslich mit Kalk, die 4 Gefässe der zweiten Gruppe ausschliesslich mit Kali, diejenigen der dritten Gruppe ausschliesslich mit Natron gedüngt Jeder dieser Nährstoffe wurde bei dem ersten Gefässe jeder Gruppe als Chlorsalz, beim zweiten Gefässe als schwefelsaures, beim dritten als salpetersaures und beim vierten Gefässe als kohlensaures Salz gegeben. Wir können die drei Gruppen von Gefässen also als Kalk, Kali und Natrongruppe bezeichen. Da in dem Boden der Kaligruppe weder Kalk noch Natron als Dünger gegeben werden durfte, bestand die Phosphorsäuredüngung für diese Gefässe demnach aus phosphorsaurem Kali, für die Gefässe der Natrongruppe aus phosphorsaurem Natron. Nach dieser kurzen Beschreibung der Weise, wie die Versuche eingerichtet waren, kann ich zur Mitteilung der Versuchsresultate

<sup>1)</sup> Annales Agronomiques par P. P. Dehérain, Tome XX, pag. 467.

übergehen, muss jedoch noch erwähnen, dass die Kartoffeln schon am 11. Juni, der Hafer am 28. Mai geerntet wurde.

Was nun zuerst die Kartoffelernte betrifft, so wurde, wenn wir den Ertrag, welcher in den mit Kali gedüngten Gefässen durchschnittlich erhalten wurde, 100 stellen, geerntet:

bei ausschliesslicher Kalidüngung 100.0 " " Kalkdüngung 70.2 " Natrondüngung 59.5

Die Pflanzen der verschiedenen Gefässe enthielten in den meisten Fällen nur Spuren, in den anderen nur geringe Quantitäten Natron. Selbst die Pflanzen der Natrongruppe, welche also neben Stickstoff- und Phosphorsäure ausschliesslich Natrondünger erhalten hatten, enthielten im Durchschnitt nur  $0.62\,^{\circ}/_{\circ}$  in der Trockensubstanz, während der Kaligehalt  $1.62\,^{\circ}/_{\circ}$  betrug. Diese letzten Zahlen beweisen schlagend, wie wenig bei den Kartoffeln das Kali durch Natron ersetzt werden kann. Während nämlich das Natron dem Boden in Wasserlösung zugefügt wurde, musste dass Kali durch die Pflanzen einem Boden entzogen werden, dessen Gehalt an Kali nur  $0.00658\,^{\circ}/_{\circ}$  betrug, und zwar sicherlich nicht in leicht löslichen Verbindungen.

Nehmen wir an, dass die Gefässe 30 kg Erde enthielten, dann waren darin 1.97 g Kali, während die thatsächliche Durchschnittsernte von 55.6 g Trockensubstanz 0.34 g enthielt. Der geringe Wert des Natrons erhellt auch hieraus, dass die Pflanzen der Kalkgruppe einen höheren Ertrag lieferten, als diejenigen der Natrongruppe.

Beim Hafer stellte sich die Sache anders. Nehmen wir wiederum für die Durchschnittsernte der Kaligruppe die Zahl 100, so wurde gerntet:

bei ausschliesslicher Kalidüngung 100 ", ", Kalkdüngung 43 ", Natrondüngung 71

Beim Hafer haben also die Pflanzen der Natrongruppe einen erheblich höheren Ernteertrag geliefert, als die Pflanzen der Kalkgruppe, woraus sich schon schliessen lässt, dass das Natron bis zu einer gewissen Grenze das Kali ersetzen kann, was übrigens auch E. Wolff bereits früher bewiesen hat.

Eine vollkommenere Einsicht bezüglich des Nährwertes des Kali im Verhältnis zum Natron erhalten wir durch die folgende Zusammenstellung Pagnouls.

## Gehalt der Trockensubstanz der Haferernte an:

					Kali	Natron
					g	g
a)	bei	ausschliesslicher	Kalidüngung .		7.001	_
<b>b</b> )	,,	**	Natrondüngung		1.192	4.585
c)	"	"	Kalkdüngung .		0.934	0.920

Der Natrongehalt der Trockensubstanz von den Pflanzen, welche ausschliesslich mit Natron gedüngt worden sind, beweist unzweifelhaft, dass die Haferpflanze Natron aufnehmen und nach Pagnoul auch, dass das Natron Kali bis zu einer gewissen Grenze ersetzen kann. Wie sehr aber auch die Haferpflanze die Kalinahrung bevorzugt, erhellt hieraus, dass der Boden, welcher ausschliesslich mit Natron gedüngt wurde, beinahe seinen gesamten Kaligehalt an die Haferpflanzen abgegeben hat, während diese keine Spur Natron enthielten, im Falle die Düngung ausschliesslich aus Kalisalzen bestand.

Ist also für die Haferpflanze genug Kali vorhanden, so nimmt dieselbe absolut keine Natronnahrung auf.

Wollen wir nun aus diesem Resultat der Versuche von Pagnoul eine Schlussfolgerung ziehen mit Bezug auf die Wirkung der Natronbeidüngung bei unseren Versuchen, so haben wir zu untersuchen, ob die den Haferpflanzen bei diesen letzteren Versuchen eine ausreichende Menge Kali zur Verfügung stand.

Vor der Düngung enthielt der Boden, welcher im Jahre 1894 verwendet wurde,  $0.09\,^{\circ}/_{0}$  Kali, also in 30 kg Erde 27 g. An Dünger wurde demselben gegeben 0.11 g schwefelsaures Kali oder 0.059 g Kali pro Kilo Erde, also pro 30 kg Erde 1.77 g. Der grösste Ernteertrag in 1893 von den mit Salpeter gedüngten Pflanzen betrug 46.3 g Trockensubstanz, deren Kaligehalt bei Zugrundelegung der Zahlen in den Tabellen von E. Wolff 0.650 g betragen würde. An einen Mangel von Kalinahrung im Boden kann deshalb nicht wohl gedacht werden. Somit würde die Annahme einer direkten Wirkung der Beidüngung von Chlornatrium nicht zulässig sein. Die Annahme einer indirekten Wirkung der Düngung mit Chlornatrium wird auch dadurch wahrscheinlich, dass Chlorkalium und Chlornatrium ziemlich genau dieselbe Wirkung zeigten bei den Versuchen in 1893. Allerdings sind die Erträge bei den mit Chlornatrium

370 Dr. Otto Pitsch und J. van Haarst: Sind salpetersaure Salze etc.

gedüngten Pflanzen absolut höher, als bei den mit Chlorkalium gedüngten. Vergleicht man jedoch die Erträge der Pflanzen, welche mit schwefelsaurem Ammoniak ohne Beidüngung einerseits, mit schwefelsaurem Ammoniak und einer Beidüngung von Chlornatrium oder Chlorkalium andererseits erhalten wurden, so ist die relative Ertragssteigerung durch Chlornatrium und Chlorkalium ziemlich genau gleich gross. Die Gefässe I bis VI standen in 1893 in einem anderen Glashause, als die Gefässe A I bis A VI.

# Versuche über die Verdaulichkeit und den Nährwert der Kürbiskernkuchen und der Buchweizenkörner.

Von

## A. WICKE und H. WEISKE (Ref.).

Von den verschiedenartigen Futtermitteln, welche in der landwirtschaftlichen Praxis bei der Ernährung der Haustiere Verwendung finden, hat man bereits viele durch direkte Fütterungsversuche auf ihre Verdaulichkeit und ihren Nährwert geprüft. Insbesondere sind in Hohenheim zahlreiche derartige Futterausnutzungs - Versuche ausgeführt worden, deren Resultate E. von Wolff gleichzeitig mit den auch von anderen Seiten gemachten Befunden am Schlusse seiner "landw. Fütterungslehre" in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt hat. Die meisten dieser Versuche sind mit Wiederkäuern, namentlich mit Schafen, angestellt; unter allen Futtermitteln haben die Rauhfutterstoffe, ganz besonders die verschiedenen Sorten des Wiesenheus, am häufigsten als Futter Verwendung gefunden. Auch von den in der landwirtschaftlichen Praxis am meisten in Anwendung kommenden Kraftfuttermitteln, wie Cerealien und Leguminosenkörner, Ölkuchen und dergleichen liegen verschiedene Fütterungsversuche vor, doch ist deren Zahl weniger gross, und oft hat nur eine einmalige Prüfung des betreffenden Futtermittels stattgefunden.

Zu denjenigen Kraftfuttermitteln, deren Verdaulichkeit durch direkte Fütterungsversuche bisher noch nicht ermittelt worden ist, gehören unter anderen die Kürbiskernkuchen und die Buchweizenkörner. Die Kürbisse, welche in grösserer Menge wohl hauptsächlich in Polen, Ungarn, Nieder-Österreich etc. kultiviert werden, enthalten etwa 2,5 % Samen, welche zur Ölgewinnung Verwendung finden. Nach Th. Kosutany schwankt der Ölgehalt dieser Samen zwischen 42.1 % bis 53.96 %, und die nach dem Auspressen des Öles zurückbleibenden Kürbiskernkuchen enthalten 30—50 % Proteïn, 20—26 % Fett und 6—12 % Nfr. Extraktstoffe; der Rohfasergehalt schwankt, je nachdem geschälte oder ungeschälte Kerne verwendet werden,

zwischen 5—20 %. Verwendung finden diese Kürbiskernkuchen wohl am besten bei Milch- und Mastvieh, und sollen dieselben insbesondere von Rindvieh gern gefressen werden. Die Buchweizenkörner, welche bekanntlich insbesondere als Kraftfutter an Schweine, aber auch an Mastrinder und Schafe verfüttert werden, enthalten nach E. von Wolff im Mittel: 10.1 % Rohprotein, 1.5 % Fett, 15.0 % Rohfaser und 58.4 % Nfr. Extraktstoffe; sie sind also in ihrer Zusammensetzung den Cerealienkörnern ähnlich, nur enthalten sie etwas weniger Protein und dafür mehr Rohfaser. Um nun die Verdaulichkeit dieser beiden Futtermittel zu prüfen, wurden auf hiesigem Institut im Anschluss an bereits früher mitgeteilte derartige Untersuchungen nachfolgende Fütterungsversuche ausgeführt.

Als Versuchstiere wählte man 2 ausgewachsene Hammel von normaler Beschaffenheit, welche, mit Harntrichter und Kotbeutel versehen, sich in den eigens für derartige Futterausnutzungs-Versuche konstruierten Ställen befanden. Diese Versuchstiere erhielten zunächst 16 Tage lang pro Tag und Stück 1000 g lufttrockenes Wiesenheu, hierauf in einer zweiten, ebenfalls 16 tägigen Periode 900 g lufttrockenes Wiesenheu und 100 g lufttrockene Kürbiskernkuchen und schliesslich in einer dritten Periode von gleichfalls 16 Tagen 800 g lufttrockenes Wiesenheu und 200 g lufttrockene Buchweizenkörner, so dass also in allen Perioden gleichmässig pro Tag und Tier 1000 g lufttrockenes Futter vorgelegt wurden. Ausserdem bekam jedes Versuchstier täglich Tränkwasser ad libitum. Die ersten 8 Tage dienten in jeder Periode als Vorfütterungs-Periode und die letzten 8 Tage als Hauptperiode, in welcher die entleerten Darmexkremente täglich quantitativ gesammelt und untersucht wurden.

Von dem Wiesenheu, welches zu grobem Häcksel zerschnitten war, wurde vor Beginn einer jeden Periode ein grösseres Quantum gleichmässig vermengt; hierauf wog man die für die ganze Versuchsdauer erforderlichen Tagesrationen für beide Tiere in verschlossenen Blechkästen auf einmal ab und nahm gleichzeitig Proben zur Trockensubstanzbestimmung und Analyse. In gleicher Weise wurde mit den in kleine Stücke zerbröckelten Kürbiskernkuchen und mit den Buchweizenkörnern, welche im unzerkleinerten Zustande zur Verfütterung gelangten, verfahren.

Von diesen 3 Futtermitteln und ebenso von den Darmexkrementen wurden von Herrn Dr. A. Wicke nach den üblichen Methoden Analysen ausgeführt, welche auf Trockensubstanz berechnet als Mittel zweier oder mehrerer Bestimmungen folgende Resultate ergaben:

	Wiesenher	Kürbiskernkuchen	Buchweizen
	7/0	10	°/o
Protein $(N \times 6.25)$	. 10.13	43.75	14.44
Ätherextrakt	. 4.35	<b>26.78</b>	3.26
Rohfaser	. 25.22	5.59	10.28
N fr. Extraktstoffe	. 52.14	15.41	69.57
Asche	. 8.16	8 47	2.45

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, war der Proteingehalt des Wiesenheus kein grosser; nichtsdestoweniger konnte dasselbe seiner sonstigen Beschaffenheit nach als gut bezeichnet werden, wofür unter anderen auch der verhältnismässig niedrige Rohfasergehalt spricht. Die Kürbiskernkuchen erwiesen sich als sehr reich an Protein und besonders reich an Fett; ihr geringer Rohfasergehalt liess erkennen, dass sie von geschälten Kernen herstammten. Die Buchweizenkörner besassen gleichfalls eine sehr günstige Zusammensetzung und enthielten nicht unwesentlich mehr Protein und Fett und wesentlich weniger Rohfasser als E. von Wolff im Mittel angiebt.

Die erste Periode dauerte vom 25. April bis inkl. 10. Mai 1894. Das während derselben verfütterte Wiesenhen besass im Mittel 88.68 % Trockensubstanz und wurde von beiden Versuchstieren stets vollständig aufgefressen. Vom 3.-10. Mai wurden die täglich entleerten Kotmengen eines jeden Hammels quantitativ gesammelt, und von der gut durchmengten Tagesmenge nahm man regelmässig Proben zur Trokensubstanzbestimmung. hierbei gewonnenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

		Hammel I	Hammel II				
Datum.	frisch.	lufttrocken.	trocken.	frisch.	lufttrocken.	trocken.	
	g	g	<b>g</b>	g	g	g	
3. Mai 4. ,, 5. ,, 6. ,, 7. ,, 8. ,, 9. ,, 10. ,,	719.93 745.78 775.31 713.57 774 75 842.66 801.93 924.25	346.72 338.96 357.73 329.21 353.50 386.74 360.83 390.10	308 41 302.45 319 70 293.98 307 37 348.03 323.31 350.58	759.96 773.18 726.19 744.21 725.99 780.12 723.03 737.58	353.57 373.10 359.36 367.42 346.16 371.90 360.18 362.45	315.56 332.95 322.78 327.92 309.26 331.85 321.24 323.38	
Mittel	787.27	357.97	319.23	746.28	361.77	323.19	

Von diesen einzelnen Tagesproben der Exkremente wurden jetzt weiter äquivalente Mengen abgewogen und zur Analyse gemischt; letztere ergab für die wasserfreie Substanz folgende Zusammensetzung:

J	Hammel 2	I Hammel II
Protein $(N \times 6.25)$		12.43
Ätherextrakt		4.83
Rohfaser	. 24.76	23.37
Nfr. Extraktstoffe	. 45.71	45.67
Asche	. 13.03	13.70
	100.00	100.00

Mit Hülfe dieser bisher gewonnenen Zahlen berechnet sich nun die durchschnittliche Aufnahme und Ausgabe der beiden Versuchshammel an einzelnen Bestandteilen pro Tag und hieraus weiter die Verdaulichkeit des verfütterten Wiesenheus in folgender Weise:

	Trocken- substanz.		Protein.	Äther- extrakt.	Rohfaser.	N fr. Extrakt- stoffe.	Asche.
		I	I a m m e	el I			
1000glftt Heu	886.80 g	814.44 g	89.83 g	38 58 g	222.65 g	463.38 g	72. <b>3</b> 6 g
Faeces	319.23 "	277.63 "	38.91 "	14.17 "	79.04 "	145.51 "	41.60 "
Verdaut	567.57 g	536.81 g	50.92 g	24.41 g	143.61 g	317.87 g	30.76 g
	63.99 %	62.91 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	56.69 %	63.30 %	64.50 %	68.60 %	42.51 %
	Hammel II						
1000glftt.Heu	886.80 g	814.44 g	89.83 g	38.58 g	222.65 g	463.38 g	72.36 g
Faeces	323.13 "	278.86 "	40.39 "	15.61 "	75.48 "	147.38 "	44.27 "
Verdaut	563 67 g	535.56 g	49.44 g	22.97 g	147.17 g	616.00 g	28.09 g
	63.56 %	65.76 %	55.54 %	59.54 º/ <sub>0</sub>	66.10 %	68.19 %	38.82 %

Beide Versuchstiere hatten, wie ans obigen Resultaten ersichtlich ist, das Wiesenheu fast vollständig gleich gut verdaut, und nur beim Ätherextrakt macht sich eine etwas grössere Differenz bemerkbar. Berechnet man von bei Hammel I und II erhaltenen Verdauungskoefficienten die Mittelwerte, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

	Trocken- substanz.	Org. Subst.	Protein.	Äther- extrakt.	Rohfaser.	N fr. Extrakt- stoffe.	Asche.
Mittel	63.78 º/ <sub>0</sub>	65.84 º/ <sub>0</sub>	56.12 º/ <sub>0</sub>	61. <b>42</b> %	65.30 º/ <sub>0</sub>	68.40 º/ <sub>0</sub>	40.67 º/ <sub>0</sub>

In der jetzt folgenden 2. Fütterungsperiode vom 22. Mai bis inkl. 7. Juni sollte jeder Hammel 900 g lufttrockenes Heu mit 86.68 % Trockensubstanz und 100 g lufttrockenen Kürbiskernkuchen mit 92,49 % Trockensubstanz erhalten. den ersten Tagen frassen beide Versuchstiere ihr Futter vollständig auf; indess bereits bald darauf liess Hammel II Reste übrig, die immer grösser wurden, und verweigerte schliesslich die Aufnahme der Kürbiskernkuchen vollständig. Es blieb daher nichts anderes übrig, als den Versuch mit diesem Tier aufzugeben und denselben mit Hammel I, welcher die Kürbiskernkuchen sichtlich ganz gern frass, allein durchzuführen. Derartige Beobachtungen, dass Schafe gewisse Ölkuchen nur mit Widerwillen oder auch gar nicht fressen mögen, sind von uns und auch von anderer Seite bereits bei früheren Versuchen gemacht worden; doch zeigte sich dann in der Regel die Abneigung gegen das betreffende Futtermittel nicht nur bei dem einen Versuchstiere, oder sie war auch nur vorübergehend.

Nach 8 tägiger Vorfütterung wurden vom 30. Mai bis inkl. 6. Juni bei Hammel I die Darmexkremente gesammelt und es ergaben sich für dieselben an den einzelnen. Versuchstagen folgende Gewichte:

Datum.	frisch.	lufttrocken.	trocken.
	g	g	g
30. Mai	504.65	248.39	219.58
31. ,	697.78	314.70	277.87
1. Juni	825.37	364.40	322.28
2. ,	794.59	354.85	315.78
3. ,	780.79	334.56	296.55
4. ,	849.72	380.67	337.65
5. ,	780.90	342.74	304.79
6. ,	776.24	334.95	297,50
Mittel	752.26	334.41	296.50

Die in äquivalenten Mengen abgewogenen und gemischten Proben dieser Faeces von Hammel I besassen im wasserfreien Zustande folgende Zusammensetzung:

Protein $(N \times 6.25)$			13.63 %
Ätkerextrakt			
Rohfaser			
Nfr. Extraktstoffe			
Asche			13.50 "
			100.00 %

Obige Zahlen, verglichen mit den entsprechenden der vorhergehenden Periode, lassen erkennen, dass die Zusammensetzung der Exkremente in beiden Fällen eine sehr ähnliche ist; nur der Proteingehalt zeigt sich etwas grösser, der Gehalt an Ätherextrakt dagegen sogar etwas geringer als in der vorhergehenden Periode. Da nun diesmal an Stelle von 100 g Wiesenheu das gleiche Quantum Kürbiskernkuchen mit reichem Proteïn- und Fettgehaltgefüttert worden war, und die Menge der ausgeschiedenen trockenen Faeces sich dabei etwas geringer erwies als bei der reinen Wiesenheufütterung, so lässt sich bereits aus diesen Befunden entnehmen, dass die Kürbiskernkuchen in sehr hohem Maase verdaut worden sein müssen. Weiteres über die Ausnützung des diesmaligen Futters ergiebt nachstehende Zusammenstellung der durchschnittlichen täglichen Aufnahme und Ausscheidung des Versuchstieres:

	Trocken- substanz.	- 0	Proteïn.	Äther- extrakt.	Rohfaser.	N fr. Extrakt- stoffe.	Asche.
900 g lufttreckenes Heu 100 g lufttreckener Kürbiskernkuchen		_	_	_	196.75 g 5.17 "		
Summe der Aufnahme	872.61 g	801.12 g	119.49 g	58.72 g	201.92 g	420.99 g	71.49 g
Faeces	296.50 "	256.47 "	40.41 "	11.30 "	68 88 "	135.88 "	40.03 "
Verdaut	576.11 g	544.65 g	79.08 g	47.42 g	133.04 g	285.11 g	31.46 g
	66.02 %	67.99 %	66.18%	80.76 %	65.89 %	67.78 %	44.01 %

In der jetzt folgenden 3. Fütterungsperiode, welche bei Hammel I vom 13. bis inkl. 27. Juni, bei Hammel II dagegen vom 23. Mai bis incl. 7. Juni dauerte, sollte nun weiter die Verdaulichkeit der Buchweizenkörner geprüft werden. Zu diesem Zwecke erhielt jedes Versuchstier täglich 800 g lufttrockenes Wiesenheu mit 87.69 % Trockensubstanz und hierzu 200 g Buchweizenkörner mit 88.16 % Trockensubstanz. Beide

Hammel frassen dieses Futter stets vollständig auf und entleerten hierbei an den letzten 8 Versuchstagen, an welchen wieder der Kot quantitativ gesammelt wurde, die in nachstehender Tabelle verzeichneten Faecesmengen:

Hammel I				Hammel II				
Datum.	frisch.	luft- trocken.	trocken.	Datum.	frisch.	luft- trocken.	trocken.	
	g	g	g		g	g	g	
20. Juni 21. ,, 22. ,, 23. ,, 24. ,, 25. ,, 26. ,,	613.54 530 35 737.35 637.93 763.27 733.77 634.64 686.95	323.83 279.81 366.09 330.00 375.53 359.40 324.87 333.03	289.05 248.73 326.30 293.30 246.46 319.87 290.56 298 29	31. Mai 1. Juni 2. ,, 3. ,, 4. ,, 5. ,, 6. ,, 7. ,,	581.94 590.04 778.67 639.74 635.88 593.16 706.39 657.75	314.48 331.31 406.00 343.55 360.61 342.91 390.28 354.40	276.62 291.30 356.87 302.67 319.25 302.69 343.88 312.23	
Mittel	667.23	336.57	298.07	Mittel	649.20	355.45	313.19	

Die von den einzelnen Tagesmengen abgewogenen und vermischten Faecesproben ergaben bei der Analyse folgende durchschnittliche Zusammensetzung für die Trockensubstanz:

	Hammel I	Hammel II
	°/o	°/o
Protein $(N \times 6.25)$ .		12.56
Ätherextrakt	. 3.87	3.78
Rohfaser	. 24.71	24.48
Nfr. Extraktstoffe .	. 47.77	47.34
Asche	. 11.59	11.86
•	100.00	100.00

Wie wir aus obigen Resultaten ersehen, stimmen die Darmexkremente beider Versuchstiere in ihrer Zusammensetzung nahezu vollständig überein, wogegen die Gesamtmenge der Faeces im wasserfreien Zustande bei Hammel I um ca. 15 g pro Tag geringer ist als bei Hammel II. Letzteres Tier zerkaute sein Futter offenbar weniger sorgfältig als das erstere; dafür sprach insbesondere der Umstand, dass in den Darmexkrementen von Hammel II weit mehr unzerkaute Buchweizenkörner vorkamen als in denen von Hammel I. Eine quantitative Bestimmung dieser im unzerkauten Zustande durch den Verdauungskanal hindurchgegangenen Buchweizenkörner, welche dadurch bewerkstelligt wurde, dass man an mehreren

Tagen hintereinander von den frischen Faeces Proben abwog und diese in einem Sieb mit Wasser behandelte, bis schliesslich nur die unzerkauten Körner auf demselben zurückblieben, ergab, dass Hammel I durchschnittlich pro Tag nur 0.67 g, Hammel II dagegen 11.14 g trockene Buchweizenkörner ausschied, welche entweder ganz unversehrt oder doch nur sehr unvollständig zerkaut waren. Bei bereits früher von uns in Proskau ausgeführten Versuchen über die Menge von Körnern verschiedener Art. welche, im ganzen Zustande verfüttert, unzerkaut wieder ausgeschieden werden, hatte sich unter andern ergeben, dass die verschiedenen Körnerarten sich in dieser Beziehung sehr verschieden verhalten, dass aber alle diese durch den Verdauungskanal im unzerkauten Zustande hindurchgegangenen Körner gewisse Gewichtsverluste infolge der Einwirkung der Verdauungssäfte erfahren, die um so grösser sind, je geringer der Rohfasergehalt, das heisst je feiner die Schale der Körner ist, und umgekehrt. Bei den Buchweizenkörnern mit verhältnismässig harter und dicker Schale war der Gewichtsverlust am gerinsten, und so ist wohl auch in diesem Falle anzunehmen, dass die in diesen von Hammel II in nicht ganz unbeträchtlicher Menge, trotz Wiederkäuens, unversehrt ausgeschiedenen Buchweizenkörnern enthaltenen Nährstoffe nur wenig ausgenützt worden sind. In Übereinstimmung hiermit erweisen sich auch die Verdauungskoeffizienten bei Hammel II diesmal fast durchweg etwas niedriger als bei Hammel I, während in der 1. Periode, in welcher nur Wiesenheu gefüttert worden war, sich das Verdauungsvermögen beider Versuchstiere für dieses Futter als ganz gleich hoch gezeigt hatte.

Die durchschnittliche Aufnahme und Auscheidung pro Tag an einzelnen Futter- und Faecesbestandteilen findet sich nachfolgend zusammengestellt, und sind hieraus weiter in üblicher Weise die Verdauungskoefficienten für das Futter dieser Periode berechnet. (Siehe die Tabelle 1, S. 379.)

Stellen wir jetzt die in den 3 Fütterungsperioden im Durchschnitt gefundenen Verdauungskoefficienten nochmals übersichtlich zusammen, so erhalten wir folgendes Bild. (Siehe die Tabelle 2, Seite 379.)

Wie nach der Art der verabreichten Futtermittel zu erwarten stand, erweisen sich also die Verdauungskoefficienten für die Trockensubstanz, für das Protein und das Fett in der Periode I.

in welcher ausschliesslich Wiesenheu gefüttert wurde, niedrigsten, und diejenigen der II. Periode, in welcher der Kürbiskernkuchen zum Wiesenheu verabreicht wurde, am höchsten, während diejenigen der III. Periode in der Mitte stehen. Bezüglich der Rohfaser und der Nfr. Extraktstoffe sind die Verdauungskoefficienten in Periode I und II ungefähr gleich hoch. und in Periode III diejenigen für die Rohfaser niedriger und für die Nfr. Extraktstoffe höher als in den beiden anderen Perioden.

	Trocken- substanz.	Org. Subst.	Protein.	Äther- extrakt.	Rohfaser.	N fr. Extrakt- stoffe.	Asche.		
Hammel I.									
800 g lufttreckenes Heu 200 g Buchweizen	701.52 g 176.32 "	644.28 g 172.00 "	71.06 g 25.46 "	30.52 g 5.75 "	176.92 g 18.13 "	365.78 g 122.66 "	57.24 g 4.32 "		
Summader Aufnahme Faeces	877.84 g 298.07 "	816.28 g 263.52 "	96.52 g 35.95 "	36.27 g 11.54 "	195.05 g 73.65 "	488.44 g 142.38 "	61.56 g 34.55 "		
Verdaut	579.77 g 66.05 %	552.76 g 67.72 %	60.57 g 62.75 %	24.73 g 68.18 %	121.40 g 62.24 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	346.06 g 70.85 %	27.01 g 43.88 %		
		]	Hamme	el II.					
Summa der Aufnahme Faeces	877.84 g 313.19 "	816.28 g 276.05 "	96.52 g 39.34 "	36.27 g 11.84 "	195.05 g 76.67 "	488.44 g 148.20 "	61.56 g 37.14 "		
Verdaut	564.65 g 64.32 %	540.23 g 66.18 %	57.18 g 59.24 %	24.43 g 67.36 %	118.38 g 60.69 %	340.20 g 71.50 %	24.42 g 39.67 %		

	Trocken- substanz.	Org. Subst.	Protein.	Äther- extrakt.	Rohfaser.	N fr. Extrakt- stoffe.	Asche.
	<sup>0</sup> / <sub>0</sub>	<sup>0</sup> /o	%	º/o	o/ <sub>0</sub>	0/0	°/o
Periode I " II " III	63.78 66.02 65.19	65.84 67.99 66.95	56.12 66.18 61.00	61.42 80.76 67.77	65.30 65.89 61.47	68.40 67.78 71.18	40.67 44.01 41.78

Wenden wir uns schliesslich nach Feststellung der Verdaulichkeit des Gesamtfutters zur Ermittelung der Verdauungskoefficienten der Kürbiskernkuchen und der Buchweizenkörner selbst, so berechnen sich dieselben in bekannter Weise dadurch, dass wir in den Perioden II und III von der Summe der verdauten Nährstoffe die in Periode I für die gleichnamigen verdauten Bestandteile des Wiesenheus gefundenen Werte abziehen, wobei nach der allgemeinen Annahme vorausgesetzt ist, dass die Ausnützung des Rauhfutters durch Beigabe von Kraftfuttermitteln nicht oder doch wenigstens nicht in erheblichem Grade verändert wird. Die bei dieser Berechnung ermittelten Resultate sind in nachfolgender Zusammenstellung enthalten:

	Trocken- substanz.	- 6	P <b>r</b> otein.	Fett.	Rohfaser.	N fr. Extrakt- stoffe.	Asche.			
Periode II. Hammel I.										
In Summa verdaut Von780.12 g tr. Heu	576.11 g	544.65 g	79.08 g	47.42 g	133.04 g	285.11 g	31.46 g			
verdaut	499.20 "	472.22 ,,	44.80 "	21.48 "	126.90 "	279.02 ,,	27.06 "			
Kürbiskernkuchen verdaut Kürbiskernkuchen	76.91 g	72.43 g	34.28 g	25.94 g	6.14 g	6.09 g	4.40 g			
verdaut	83.15 º/ <sub>0</sub>	88.55 º/ <sub>0</sub>	84.73 º/ <sub>0</sub>	104.68 º/ <sub>0</sub>	118.76 º/ <sub>0</sub>	42.74 º/ <sub>0</sub>	56.19 %			
	Pe	riode	III. Ha	mmelI	•		•			
In Summa verdaut Von701.52 g tr. Heu	579.77 g	552.76 g	60.57 g	24.73 g	121.40 g	346.06 g	27.01 g			
verdaut	448.90 "	424.64 ,,	40.28 "	19.32 "	114.11 "	250.93 "	24.33 "			
Buchweizen verd.	130.87 g 74.22 %	128.12 g 74.55 º/ <sub>0</sub>	20.29 g 79.73 %	5.41 g 92.37 %	7.29 g 40.21 %	95 13 g 77.56 %	2.68 g 62.04 %			
	Рe	riode I	п. на	mmel I						
	564.65 g	540.23 g	57.18 g	24.43 g	118.38 g	340.24 g	24.42 g			
Von701.52 g tr. Heu verdaut	445.87 "	423.88 "	39.42 ,,	18.17 "	116.94 "	249 43 "	22.22 ,,			
Buchweizen verd.	118.78 g 67.37 %	116.35 g 67.65 <sup>6</sup> / <sub>0</sub>	17.76 g 69.76 %	6 26 g 108.87 %	1.44 g 7.94 %	90.81 g 74.03 %	2.20 g 50.93 %			

Überblicken wir vorstehende Zahlen, so macht sich zunächst bemerkbar, dass die Verdauungskoefficienten, welche für das Fett und für die Rohfaser der Kürbiskernkuchen berechnet worden sind, über 100 liegen; das Gleiche ist der Fall bei dem Verdauungskoefficient für das Fett der Buchweizenkörner, welcher bei Hammel II ermittelt worden ist. Es sind dies bekanntlich Beobachtungsfehler, welche in der Mangelhaftigkeit der Methode und in der Schwierigkeit, ganz fehlerfreie und richtige Durchschnittsproben vom Futter und Kot zu erhalten, hegründet sind. Auch kann hierbei möglicherweise der Umstand mit in Betracht kommen, dass die Ausnützung des Wiesenheus in der 2. und 3. Periode, in einzelnen Teilen wenigstens, infolge der Beigabe anderer Futtermittel vielleicht nicht ganz genau die gleiche war, wie in Periode 1, welche für die ganze Berechnung der Verdauungskoefficienten des Kraftfutters zu Grunde gelegt worden Derartige an und für sich kleine Differenzen vergrössern sich jedoch oft recht erheblich, wenn hiernach die Verdauungskoefficienten des beigegebenen Kraftfutters berechnet werden.

Jedenfalls geht aus den Versuchen das Resultat hervor, dass die Kürbiskernkuchen zu den in hohem Grade verdaulichen Futtermitteln gehören, deren organische Substanz zu fast 90 %, deren Protein zu etwa 85 % und deren Fett wohl vollständig verdaulich ist, sofern das sehr fettreiche Futtermittel in mässigen Quantitäten zur Aufnahme gelangt; dagegen scheinen die Nfr. Extraktstoffe dieser Ölkuchen weniger hoch ausgenutzt zu werden.

Die Verdauungskoefficienten der Buchweizenkörner sind aus dem bereits erörterten Umstande, dass Hammel II etwa 6% der täglich aufgenommenen Körner im unzerkauten Zustande durch den Darm wieder ausschied, bei diesem Tiere (exkl. derjenigen für das Fett) durchweg niedriger, als bei Hammel I, welcher sein Futter sorgfältiger zerkaute. Die bei letzterem Versuchstiere gewonnenen Verdauungskoefficienten müssen daher zur Beurteilung der Verdaulichkeit des Buchweizens als massgebender angesehen werden wie die bei Hammel II erhaltenen. Es wäre demnach der Schluss gerechtfertigt, dass alle in den Buchweizenkörnern enthaltenen Bestandteile, mit Ausnahme der Rohfaser, welche hier offenbar eine sehr ungünstige physikalische Beschaffenheit besitzt, in sehr hohem Maase verdaulich sind, und dass namentlich die beiden wertvollsten Nährstoffe: Protein und Fett, ersterers zu etwa 80%, letzteres aber über 90%

ausgenützt werden. Der Buchweizen würde demnach, sofern ein genügendes Zerkauen desselben stattfindet, bezüglich seiner Verdaulichkeit und Nährkraft den Cerealienkörnern nicht nur nicht nachstehen, sondern dieselben sogar zum Teil übertreffen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die beiden zu diesen Versuchen verwendeten Kraftfuttermittel, wie bereits früher hervorgehoben wurde, von sehr guter Beschaffenheit und sehr günstiger Zusammensetzung waren, und dass ausserdem in beiden Fällen nur mässige Mengen derselben zur Verfütterung gelangten. Es bleibt daher nicht ausgeschlossen, dass bei weniger günstiger Beschaffenheit und bei Verabreichung grösserer Mengen die Resultate etwas weniger günstig ausfallen. Insbesondere scheinen die Kürbiskernkuchen infolge ihres sehr hohen Fettgehaltes bei zu starkem Konsum sehr weiche Faeces, resp. Durchfall oder Verdauungsstörungen erzeugen zu können, womit dann eine schlechte Ausnützung Hand in Hand gehen dürfte. Ebenso würde eine zu reichliche Verfütterung der Buchweizenkörner voraussichtlich weniger günstige Resultate geliefert haben, da, wie durch bereits früher von uns mitgeteilte Versuche gezeigt worden ist, die Ausnützung der Körner durch den Pflanzenfresser um so besser zu sein pflegt, je kleinere Mengen zur Aufnahme gelangen. Vermutlich repräsentierten daher die in vorstehenden Versuchen für die Kürbiskernkuchen und die Buchweizenkörner ermittelten Verdauungskoefficienten ungefähr die Grenze, bis zu welcher diese beiden Kraftfuttermittel überhaupt ausgenützt zu werden vermögen.

Tierchemisches Institut der Universität Breslau, im März 1895.

# Mitteilungen aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.<sup>1)</sup>

# XL. Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile junger grüner Pflanzen von Vicia sativa.

Von

#### E. SCHULZE.

Zu den Aufgaben, welche D. Prianischnikow bei Inangriffnahme seiner Untersuchung über die Keimungsvorgänge bei Vicia sativa<sup>2</sup>) sich gestellt hatte, gehörte auch die Entscheidung der in theoretischer Hinsicht interessanten Frage, in wie weit bei Vicia sativa die Zusammensetzung etiolierter Keimpflanzen von derjenigen der normalen grünen Pflanzen abweicht. Um darüber Aufschluss zu erhalten, bestimmte er nicht nur die quantitative Zusammensetzung der etiolierten und der normalen grünen Wickenpflänzchen, sondern unterwarf letztere auch einer qualitativen Untersuchung und verglich die dabei erhaltenen Resultate mit denjenigen, zu welchen ich bei der Untersuchung etiolierter Wickenkeimlinge gekommen bin.8) Es zeigte sich jedoch, dass das von ihm in Arbeit genommene Quantum grüner Pflänzchen zur Erreichung des vorgesteckten Zieles nicht völlig ausreichte: denn von den bei der qualitativen Untersuchung daraus abgeschiedenen Stickstoffverbindungen konnte nur das Asparagin mit Sicherheit iden-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Beiträge aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich, von denen in dem obigen bereits der Vierzigste vorliegt, werden auf Wunsch des Herrn Professor Dr. Ernst Schulze künftig in fortlaufender Numerierung erscheinen.
Die Redaktion.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Diese Zeitschrift XLV, p. 247—288. Die Untersuchung wurde in meinem Laboratorium ausgeführt.

<sup>8)</sup> Vgl. Zeitschrift für physiol. Chemie 17, p. 193.

tifiziert werden, während die übrigen Stoffe nur in so geringer Quantität erhalten wurden, dass eine sichere Identifizierung derselben nicht möglich war.¹) Im Einverständnis mit dem genannten Autor habe ich daher junge, grüne Wickenpflanzen noch einmal auf ihre stickstoffhaltigen Bestandteile untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate teile ich im folgenden mit. Es sei daran erinnert, dass ich früher schon in Verbindung mit E. Bosshard und E. Steiger in dieser Zeitschrift²) Mitteilungen über einige stickstoffhaltige Bestandteile junger, grüner Wickenpflanzen gemacht habe; was ich im folgenden mitteile, kann unter anderem auch zur Ergänzung der damals gemachten, noch unvollständigen Angaben dienen.

Als Material für meine Arbeit dienten Wickenpflanzen, welche im Sommer 1894 auf einem ungedüngten mageren Acker aus Samen gezogen worden waren. Sie wurden teils nach sechswöchentlicher, teils nach neunwöchentlicher Vegetationsdauer geerntet, <sup>8</sup>) in einem geräumigen Trockenschrank getrocknet und sodann zerkleinert.

#### A. Sechswöchentliche Pflanzen.

Da das Vorkommen von Asparagin in grünen Wickenpflanzen verschiedenen Alters schon früher sowohl von E. Bosshard, E. Steiger und mir, als von D. Prianischnikow (loc. cit.) mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, so war es unnötig, die sechswöchentlichen Pflänzchen auf einen Gehalt an diesem Stoff zu prüfen; dagegen waren sie auf Amidosäuren und auf organische Basen zu untersuchen — Stickstoffverbindungen, deren Vorhandensein D. Prianischnikow in dreibis vierwöchentlichen Wickenpflänzchen zwar konstatiert, die er aber aus dem oben schon angegebenen Grunde nicht eingehend hatte untersuchen können.

## a) Amidosäuren.

Ein Quantum von  $9^1/2$  kg sechswöchentlicher Pflänzchen wurde mit Weingeist von ca. 90 Volumprozent ausgekocht, der

<sup>1)</sup> Vgl. p. 275—277 der Abhandlung Prianischnikows.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bd. XXXIII, p. 97.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Die Vegetationsdauer ist vom Aufgehen der Pflänzchen an gerechnet worden. Beim Einernten der Pflanzen wurden die Wurzeln so weit wie möglich mit gewonnen.

filtrierte Extrakt der Destillation unterworfen, der Destillationsrückstand mit Wasser behandelt, die trübe Flüssigkeit mit etwas Gerbsäure und hierauf mit Bleiessig in schwachem Überschuss versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei befreit und sodann im Wasserbade bei gelinder Wärme zur Sirupskonsistenz eingedunstet. Nach einiger Zeit schied sich aus dem Sirup eine Substanz aus, welche sich bei der Untersuchung als noch unreines Leucin erwies. Sie wurde mittelst eines Zeugfilters von der dickflüssigen Mutterlauge getrennt, mit etwas Weingeist gewaschen, sodann zwischen Fliesspapier abgepresst, im Exsikkator getrocknet, zerrieben und nun in der Wärme mit so viel ammoniakhaltigem Alkohol 1) behandelt, dass nur ungefähr die Hälfte in Lösung ging; der Rückstand wurde sodann mit einer neuen Portion des gleichen Lösungsmittels in der Wärme behandelt. So erhielt ich zwei Lösungen, die ich mit A und B bezeichnen will. Die Lösung B lieferte beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure bald kleine Krystallblättchen, welche die Eigenschaften des Leucins zeigten. waren stickstoffhaltig, beim Erhitzen im Glasröhrchen lieferten sie ein weisses, wolliges Sublimat, ihre heisswässrige Lösung gab auf Zusatz von Kupferacetat eine krystallinische, dem Leucinkupfer im Aussehen gleichende Ausscheidung; sie lösten sich nicht (oder nur zum kleinen Teil) in einer gesättigten wässrigen Leucinlösung. Die Lösung A lieferte beim Stehen über Schwefelsäure eine ähnliche, aber dem Anschein nach weniger reine Ausscheidung. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Kupferoxydhydrat gekocht, die sich ausscheidende Kupferverbindung nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und sodann mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt, die daraus abgeschiedene Amidosäure zur Krystallisation gebracht. Es resultierte ein Produkt, welches wieder dem Leucin glich. Dasselbe verhielt sich beim Erhitzen im Glasröhrchen wie Leucin; seine heisse wässrige Lösung gab auf Zusatz von Kupferacetat eine krystallinische, dem Leucinkupfer gleichende Ausscheidung; es löste sich nicht in einer gesättigten wässrigen Leucinlösung. 2)

<sup>1)</sup> Ich verwendete ein Gemisch von absolutem Alkohol mit etwas konzentrierter Ammoniakflüssigkeit.

<sup>2)</sup> Dabei kam eine Lösung zur Verwendung, welche durch Behandlung eines aus Konglutin mittelst Salzsäure dargestellten Leucinpräparats mit Wasser erhalten worden war. Auf die mit Leucin zu identifizierende Sub-

Schliesslich bestimmte ich noch den Kupfergehalt in einer Probe der Kupferverbindung, für deren Darstellung ein Gemenge der beiden im vorigen beschriebenen Präparate gedient hatte. Dabei ergab sich folgendes Resultat:

0.1980 g Substanz, bei 1050 getrocknet, gaben 0.0482 g CuO

Berechnet für (C6H12NO2)2Cu Cn 19.6

Gefunden  $19.4^{\circ}/_{0}$ .

Die im vorigen mitgeteilten Versuchsergebnisse berechtigen

zu der Schlussfolgerung, dass die aus den Wickenpflänzchen abgeschiedene Amidosäure Leucin war. Amidovaleriansäure Phenvlalanin (Phenvl- a - Amidopropionsäure), zwei in den etiolierten Wickenkeimlingen neben Leucin vorkommende Amidosäuren, habe ich in den grünen Wickenpflänzchen nicht nachweisen können. Was die zuletzt genannte Amidosäure betrifft, so wird sie nach unseren Untersuchungen 1) durch Kupferacetat oder auch durch Erhitzen mit Kupferoxydhydrat leichter gefällt, als Leucin, ein Umstand, der benutzt werden kann, um sie vom Leucin zu trennen. Wäre sie im vorliegenden Falle vorhanden gewesen, so hätte sie in den Niederschlag eingehen müssen, der durch Kupferacetat in der wässrigen Leucinlösung hervorgebracht wurde; in diesem Falle hätte aber nicht nur der Kupfergehalt dieses Niederschlags unter demienigen des Leucinkupfers liegen müssen.2) sondern es würde auch die aus diesem Niederschlag wieder abgeschiedene Amidosäure beim Erhitzen im Glasröhrchen sich nicht wie Leucin verhalten haben. 8) Da weder das Eine noch das Andere beobachtet werden konnte, so ist der Schluss berechtigt, dass dem Leucin Phenylalanin nicht beigemengt war. stätigung dieser Schlussfolgerung kann noch der Umstand dienen, dass die nach dem Auskrystallisieren des Leucins verbliebene Mutterlauge beim Verdunsten ein Produkt lieferte. welches beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht den Geruch des Benzaldehyds entwickelte, während

stanzprobe liess ich ein Volumen gesättigter Leucinlösung einwirken, welches grösser war, als das zur Lösung dieser Probe erforderliche Volumen reinen Wassers.

<sup>1)</sup> M. vgl. Zeitschr. f. physiol. Chemie 9, p. 74-76.

<sup>2)</sup> Die Kupferverbindung des Phenylalanins = (C9H12NO2) 2Cu enthält nur 16.2 % Cu.

<sup>3)</sup> Phenylalanin zeigt beim Erhitzen im Glasröhrchen ein anderes Verhalten, als Leucin, vgl. Zeitschr. f. physiol. Chemie 9, p. 81.

solches beim Vorhandensein von Phenylalanin hätte eintreten müssen.

Die Amidovaleriansäure, welche von J. BARBIERI und mir zuerst aus etiolierten Lupinenkeimlingen dargestellt, später von mir auch in etiolierten Wickenkeimlingen gefunden wurde. unterscheidet sich dadurch vom Leucin, dass sie aus ihrer wässrigen Lösung durch Kupferacetat weder in der Kälte noch beim Erhitzen gefällt wird; die gleiche Eigenschaft erteilt sie aber auch dem Leucin, sobald sie diesem in etwas grösserer Quantität beigemengt ist. Da nun die im vorliegendem Falle von mir dargestellten Leucinpräparate in wässriger Lösung beim Erhitzen mit Kupferacetat eine Fällung gaben, so können sie Amidovaleriansäure, wenn letztere überhaupt vorhanden war, doch nur in sehr geringer Quantität enthalten haben.

Die bei Verarbeitung von Wickenpflanzen erhaltene Leucinausbeute war sehr gering; nach der Reinigung durch Umkrystallisieren etc. wog das Leucin kaum 1/2 g. Es war zu vermuten, dass der Gehalt der Extrakte an Kohlenhydraten (Rohrzucker etc.) und anderen leicht löslichen Substanzen ungünstig wirkte, indem diese Substanzen das Auskrystallisieren des Leucins erschwerten. Ich suchte daher aus der vom Roh-Leucin abfiltrierten dickflüssigen Mutterlauge noch in folgender Weise Amidosäuren zu gewinnen: Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und sodann mit Phosphorwolframsäure versetzt, wobei ein sehr starker Niederschlag entstand (derselbe wurde auf organische Basen verarbeitet, wie aus den weiter unten folgenden Mitteilungen zu ersehen ist). Die davon abfiltrierte Flüssigkeit teilte ich in zwei Hälften und entfernte die überflüssige Phosphorwolframsäure aus der einen Hälfte durch Zusatz von Barytwasser, aus der anderen durch Zusatz von Bleiessig. Die Filtrate von den durch diese Reagentien hervorgebrachten Niederschlägen befreite ich mittelst Schwefelsäure. bezw. mittelst Schwefelwasserstoffs vom Barvt. neutralisierte sie sodann mit Natronlauge und setzte nun etwas Hefe zu, um die vergärbaren Kohlenhydrate zu zerstören. Nach Beendigung der Gärung dunstete ich die Flüssigkeiten zum Sirup ein, nachdem sie zuvor filtriert worden waren; die Verdampfungsrückstände behandelte ich bei Wasserbadhitze mit 95% igem Weingeist. Die weingeistigen Extrakte lieferten beim Verdunsten wieder Ausscheidungen von Amidosäuren. Letztere

wurden zur Reinigung ebenso behandelt, wie es oben für das Roh-Leucin angegeben worden ist. Auch in diesem Falle erhielt ich wieder ein Produkt, welches das Verhalten des Leucins zeigte; für die Annahme, dass daneben Phenylalanin oder Amidovaleriansäure sich vorfand, vermochte ich Anhaltspunkte nicht zu finden. 1)

In den sechswöchentlichen Wickenpflänzchen habe ich also keine andere Amidosäure als Leucin nachzuweisen vermocht.

### b) Organische Basen.

Zur Darstellung derselben diente der Niederschlag, welchen Phosphorwolframsäure in der vom Roh-Leucin abfiltrierten Mutterlauge hervorbrachte (vgl. weiter oben). Dieser Niederschlag wurde mit 5% jeger Schwefelsäure ausgewaschen, sodann zwischen Fliesspapier abgepresst und hierauf in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte zerlegte ich durch Behandlung mit kalter Kalkmilch, die zweite Hälfte durch Behandlung mit einer wässrigen Bleiacetatlösung. Über die Details des Verfahrens brauche ich hier Angaben nicht zu machen, da ich auf die Mitteilungen verweisen kann, die ich in einer vor kurzem in dieser Zeitschrift publizierten Abhandlung mit die Darstellung organischer Basen aus vegetabilischen Objekten gemacht habe.

Die bei Behandlung des Niederschlags mit kalter Kalkmilch erhaltene Lösung der freien Basen wurde mit Salzsäure neutralisiert und eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit kochendem Weingeist behandelt, der weingeistige Extrakt mit einer alkoholischen Merkurichlorid-Solution versetzt; in der gleichen Weise behandelte ich die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäureniederschlags mit Bleiacetat erhaltene Lösung, nachdem sie zuvor mittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei befreit worden war. Die durch den Merkurichlorid-Zusatz hervorge-

<sup>1)</sup> Der zuletzt beschriebene Versuch würde für sich allein keinen sicheren Beweis für das Vorhandensein von Leucin in den Wickenpflanzen geben, da die Flüssigkeit, aus welcher Leucin abgeschieden wurde, mit Hefe versetzt worden war, unter deren Stoffwechselprodukten Leucin sich vorfinden kann (freilich konnte die Hefe nur eine sehr geringe Leucinquantität liefern, da der Flüssigkeit nur eine geringe Hefemenge beigemengt war). Dieser Versuch aber hatte vorzugsweise den Zweck, zu prüfen, ob etwa beim Auskrystallisieren des Leucins aus der zuerst verwendeten Flüssigkeit Phenylalanin und Amidovaleriansäure in Lösung geblieben waren und sich dann in der durch Hefe von den Kohlenhydraten befreiten Flüssigkeit nachweisen liessen.
2) Bd. XLVI, p. 23.

brachten Ausscheidungen von Quecksilberdoppelsalzen wurden nach mehrwöchentlichem Stehen der Flüssigkeit von den Mutterlaugen getrennt, letztere sodann durch Eindunsten konzentriert und die dabei erfolgenden krystallinischen Ausscheidungen noch mit den ersteren vereinigt. Die so gewonnenen Quecksilberdoppelsalze der Basen wurden sodann zur Reinigung so behandelt. wie es in der oben citierten Abhandlung beschrieben worden ist, und hierauf mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt. Die dabei erhaltenen Chlorhydrate der Basen behandelte ich mit kaltem absolutem Alkohol. Was durch letzteren in Lösung gebracht wurde, war in der Hauptsache salzsaures Cholin, während der Rückstand im wesentlichen aus salzsaurem Betain bestand. Ich löste das letztere Salz in heissen 95 % igen Weingeist, dunstete die filtrierte Lösung wieder ein, löste den Verdampfungsrückstand in Wasser und brachte die Lösung zur Krystallisation, wobei ich schöne luftbeständige Tafeln erhielt. Das daraus dargestellte Chloraurat krystallisierte aus der heissen wässrigen Lösung in gelben, glänzenden Blättchen, welche im Kapillarröhrchen gleichzeitig mit einem Präparat von Betaingoldchlorid schmolzen, 1) für dessen Darstellung Betain aus Wickensamen gedient hatte. Die Analyse gab folgende Resultate:

- 1. 0.536 g Substanz bei 100° getrocknet gaben nach der Methode von KJELDAHL<sup>2</sup>) 0.01596 g N (= 11.4 ccm Alkalilauge; 1 ccm der letzteren = 0.0014 g N).
- 2. 0.6725 g Substanz gaben 0.2900 g Au.
- 3. 0.3125 " 0.1350 " Au.
- 4. 0.4200 .. 0.1810 " Au und 0.5210 g Ag Cl. 8)

<sup>1)</sup> Die beiden Präparate wurden nebeneinander in das bei der Schmelzpunktsbestimmung verwendete Schwefelsäurebad eingesenkt. In der gleichen Weise wurde bei den weiter unten mitgeteilten Schmelzpunktbestimmungen verfahren. Dass der Schmelzpunkt des Betaingoldchlorids je nach den Umständen schwankt, ist in dieser Zeitschrift XLVI, p. 39, von mir erwähnt worden.

<sup>2)</sup> Da nach Delépine (Ber. d. D. Chem. Gesellschaft 28, Referate p. 162) die KJELDAHL'sche Methode bei Chloroplatinaten zu niedrige Resultate giebt und das Gleiche vermutlich für Chloraurate gilt, so wurde obige Bestimmung in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde in Wasser gelöst, aus der Lösung das Gold mittelst Schwefelwasserstoffs ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelgold eingedunstet, der Verdampfungsrückstand zur Stickstoffbestimmung nach der genannten Methode verwendet.

<sup>3)</sup> Bei Ausführung der Bestimmung wurde die Substanz in Wasser gelöst, das Gold durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelgold durch Zusatz von reinem Kupfersulfat vom Schwefelwasserstoff befreit und, nach der Filtration, für die Chlorbestimmung verwendet.

	Berechnet	Gefunden						
für	C <sup>5</sup> H <sup>13</sup> NO <sup>2</sup> Au Cl <sup>4</sup> 1)	1.	2.	3.	4.			
N	3.07	2.98		_	- º/o			
Au	43.05	_	43.13	43.20	43.10 "			
Cl	31.07			_	30.68 "			

Das Chlorhydrat gab die Reaktionen des salzsauren Betains. 2)
Diese Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass die aus den Wickenpflanzen abgeschiedene Base Betain war. Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich pro Kilogramm der lufttrockenen Pflanzen ca. 0.8 g salzsaures Betain.

Den in kaltem absolutem Alkohol löslichen Teil der Chlorhydrate (vgl. oben) führte ich zunächst in die Chloroplatinate über, indem ich die alkoholische Lösung mit weingeistiger Platinchlorid-Solution versetzte. Der dabei erhaltene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Weingeist ausgewaschen und sodann in Wasser gelöst. Aus der durch Eindunsten konzentrierten Lösung schied sich zuerst in geringer Menge ein in Wasser schwer lösliches Chloroplatinat aus, welches durch Filtration entfernt wurde; ich habe dasselbe nicht weiter untersucht. Das Filtrat wurde eingedunstet, das dabei zurückbleibende Platindoppelsalz zuerst aus verdünntem Weingeist, dann aus Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt so ein Produkt, dass sich beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in orangeroten Tafeln ausschied, welche im Aussehen mit den in gleicher Weise erhaltenen Cholinplatinchlorid-Krystallen anderer Herkunft übereinstimmten. Die Platinbestimmung gab ein Resultat, welches der Formel des Cholinplatinchlorids entspricht, wie folgende Angaben beweisen:

0.2890 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0.0916 g Pt.
Berechnet

Berechnet
für (C<sup>5</sup>H<sup>14</sup>NO Cl)<sup>2</sup>Pt Cl<sup>4</sup>
Pt 31.61 <sup>3</sup>)
Gefunden
31.70 <sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Das bei Zerlegung dieses Chloroplatinats mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat krystallisierte in zerfliesslichen Nadeln und gab die Reaktionen des salzsauren Cholins. 4)

Ein Teil dieses Chlorhydrats wurde in das in Wasser schwer lösliche Chloraurat übergeführt, welches im Aussehen

<sup>1)</sup> Au = 196.2, Cl = 35.4 gerechnet.

<sup>2)</sup> Vgl. in betreff dieser Reaktionen diese Zeitschrift XLVI, p. 39.

 $<sup>^{3}</sup>$ ) Pt = 194.3, Cl = 35.4 gerechnet.

<sup>4)</sup> Vgl. in betreff derselben diese Zeitschrift XLVI, p. 37.

mit Cholingoldchlorid übereinstimmmte. Die für den Goldgehalt desselben gefundenen Zahlen entsprechen der Formel des Cholingoldchlorids, wie folgende Angaben beweisen:

Das Chloraurat schmolz im Kapillarröhrchen fast gleichzeitig mit einem Cholingoldchlorid-Präparat anderer Herkunft.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass die zweite der aus Wickenpflanzen abgeschiedenen Basen Cholin war. Die Ausbeute daran war beträchtlich geringer, als die Ausbeute an Betain.

Schliesslich habe ich noch die weingeistige Mutterlauge, welche nach Ausscheidung der Quecksilberdoppelsalze aus dem mit Merkurichlorid versetzten weingeistigen Extrakt übrig blieb (vgl. oben), auf Guanidin geprüft. Zu diesem Zweck wurde diese Mutterlauge eingedunstet, der Verdampfungsrücksand mit Wasser behandelt, die filtrierte wässrige Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Quecksilber, durch darauf folgendes Erwärmen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit und sodann mit Phosphorwolframsäure versetzt. Der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag wurde, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, durch kalte Kalkmilch zerlegt, die dabei erhaltene alkalische Lösung durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Calciumhydroxyd befreit, sodann mit Salpetersäure möglichst genau neutralisiert und bei gelinder Wärme zum Sirup eingedunstet. Aus letzterem krystallisierte Kaliumnitrat aus: neben demselben waren noch andere Krystalle Ich behandelte das Produkt (Krystalle und zu bemerken. Mutterlauge) mit kochendem 95% igem Weingeist, dunstete die vom Ungelösten abfiltrierte Flüssigkeit im Wasserbade ein, nahm den Verdampfungsrückstand in Wasser auf und versetzte die Lösung mit Oxalsäure, welche bekanntlich mit Guanidin eine schwer lösliche Verbindung giebt. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle aus. Ich trennte dieselben von der Mutterlauge und behandelte sie mit Kalkmilch. Calciumoxalat abfiltrierte Lösung wurde mittelst Kohlensäure vom Calciumhydroxyd befreit und hierauf mit Salzsäure neutralisiert. Die so gewonnene Lösung zeigte folgende Eigenschaften: Auf Zusatz von Nessler'schem Reagens gab sie einen starken weissen Niederschlag; beim Zusammenbringen mit bromierter Natronlauge gab sie eine Gasentwicklung; beim Versetzen mit Goldchlorid und darauf folgendem Eindunsten auf ein geringeres Volumen lieferte sie gelbe, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche im Aussehen dem Chloraurat des Guanidins glichen. Diese Reaktionen 1) machen es sehr wahrscheinlich, dass die Flüssigkeit Guanidin enthielt; doch war die für Guanidin zu erklärende Substanz nur in so geringer Quantität vorhanden, dass ich sie nicht unter Zuhilfenahme analytischer Bestimmungen mit Sicherheit identifizieren konnte.

Nach den im vorigen gemachten Mitteilungen liessen sich aus den 6 wöchentlichen Wickenpflanzen Leucin, Betain und Cholin abscheiden — Stickstoffverbindungen, deren Vorhandensein in drei- bis vierwöchentlichen Wickenpflanzen auch D. Prianischnikow (loc. cit.) auf Grund seiner Versuche für wahrscheinlich erklären konnte. Es ist nach den sowohl von D. Prianischnikow wie von mir gemachten Beobachtungen wahrscheinlich, dass daneben auch Guanidin in geringer Menge sich vorfand.

## B. Neunwöchentliche Wickenpflanzen.

Von diesen Pflanzen hatte ich  $2^1/2$  kg (lufttrocken) zur Verfügung. Dieselben wurden in der Wärme mit Wasser extrahirt, der Extrakt durch Versetzen mit Bleiessig gereinigt, die vom Bleiniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit mit Merkurinitrat versetzt. Es entstand ein ziemlich starker Niederschlag, bei dessen Zerlegung Asparagin und Xanthinkörper (Nuklein-Basen) erhalten wurden. Vernin konnte ich nicht daraus gewinnen, während D. Prianischnikow diesen Stoff in den von ihm untersuchten Wickenpflanzen nachzuweisen vermochte—ein neuer Beweis für die von uns früher schon gemachte Erfahrung, dass das Vernin in dem gleichen Objekt in wechselnden Mengen auftritt und zuweilen ganz fehlt.

Das Filtrat vom Merkurinitratniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber, durch darauffolgendes Erwärmen vom übrigen Schwefelwasserstoff befreit und sodann mit

<sup>1)</sup> In betreff der Reaktionen des Guanidins vgl. man die von mir in den Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft 25, p. 659 u. 661 gemachten Mitteilungen.

Phosphorwolframsäure versetzt. Der dadurch hervorgebrachte Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, zwischen Fliesspapier stark abgepresst und sodann mittelst kalter Kalkmilch zerlegt. Die dabei erhaltene Lösung der Basen wurde so behandelt, wie es weiter oben bei den sechswöchentlichen Pflanzen angegeben ist. Es resultierten Quecksilberdoppelsalze der Basen, die durch Umkrystallisieren gereinigt und sodann mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt wurden. Von den dabei gewonnen Chlorhydraten löste sich ein Teil in kaltem absolutem Alkohol, der grössere Teil derselben war aber darin unlöslich. Der letztere Teil bestand aus salzsaurem Ich führte dieses Salz in bekannter Weise in das Betain. Chloraurat über. Das Letztere krystallisierte aus der heissen wässrigen Lösung in gelben, glänzenden Blättchen, welche im Kapillarröhrchen gleichzeitig mit einem Betaingoldchlorid-Präparat, für dessen Darstellung Betain aus Wickensamen gedient hatte, schmolzen. Die Analyse gab Resultate, welche der Formel des Betaingoldchlorids entsprechen, wie folgende Angaben beweisen:

0.5755 g Substanz (bei  $100^{\circ}$  getrocknet) gaben 0.2485 g Au und 0.719 g AgCl 1)

für	Berechnet C <sup>5</sup> H <sup>12</sup> NO <sup>2</sup> AuCl <sup>4</sup>	Gefunden
Au	43.05	43.18 %.
Cl	31.07	30.89 ,,

Das Chlorhydrat gab die Reaktionen des salzsauren Betains. 2)

Was die Ausbeute an Betain betrifft, so erhielt ich pro kg der lufttrockenen Pflanzen ungefähr 0.4 g.

Der in kaltem absolutem Alkohol lösliche Teil der Chlorhvdrate bestand wahrscheinlich auch hier zum grössten Teil aus salzsaurem Cholin. Ich stellte daraus ein Chloroplatinat dar. Letzteres krystallisierte aus der wässrigen Lösung in orangeroten Krystallen. Das bei Zerlegung dieses Doppelsalzes mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat stimmte in den meisten Reaktionen mit salzsaurem Cholin überein; doch gab seine wässrige Lösung mit Gerbsäure eine schwache Fällung, während dies beim Chlorhydrat des Cholins nicht eintritt. Ver-

<sup>1)</sup> In betreff der Art und Weise, in welcher diese Bestimmung ausgeführt wurde, vgl. m. die w. o. gemachten Mitteilungen.

<sup>2)</sup> Vgl. in betreff dieser Reaktionen diese Zeitschrift XLVI, p. 39. Versuchs-Stationen. XLVI. 27

mutlich ist diese kleine Abweichung durch eine Verunreinigung bedingt worden: Auch das bezügliche Chloroplatinat schien noch unrein zu sein. Da ich dieses Produkt nur in so geringer Quantität erhalten hatte, dass ich es nicht durch wiederholtes Umkrystallisieren reinigen konnte, so habe ich von einer weiteren Untersuchung desselben abgesehen.

#### Rückblick auf die Resultate.

Wenn man die im vorigen mitgeteilten Veruchsergebnisse mit den früher von E. Bosshard, E. Steiger und mir, sowie von D. Prianischnikow gemachten Beobachtungen zusammenhält, so ergiebt sich, dass aus jungen grünen Pflanzen von Vicia sativa neben Proteinstoffen Asparagin, Leucin, Vernin, Xanthinkörper (Nukleinbasen), Betain und Cholin sich abscheiden lassen, und dass diese Pflanzen wahrscheinlich auch eine geringe Menge von Guanidin enthalten. Von den genannten nichtproteinartigen Stickstoffverbindungen ist das Asparagin diejenige, welche in relativ grösster Menge sich vorfindet; sie ist noch in Pflanzen nachgewiesen worden, bei denen die Blütezeit begonnen hatte. Dass in den Wickenpflanzen das Vernin zuweilen fehlt oder doch wenigstens nur in so geringer Menge vorhanden ist, dass es sich nicht nachweisen lässt, wurde früher schon von mir hervorgehoben.

Vergleicht man die Zusammensetzung der grünen normalen Pflanzen und der etiolierten Keimpflanzen von Vicia sativa, so zeigt sich in Bezug auf die Qualität der stickstoffhaltigen Bestandteile nur eine geringe Verschiedenheit; in dem einem wie in dem anderen Falle findet man Asparagin, Amidosäuren, Xanthinkörper, Betain und Cholin, wahrscheinlich auch Guanidin¹) vor. Doch wurde in den grünen Pflanzen von Amidosäuren nur Leucin gefunden, während aus den etiolierten Keimpflanzen ausser Leucin auch noch Phenylalanin und Amidovaleriansäure nachgewiesen werden konnten.²) Auf diese Verschiedenheit ist aber ein grosses Gewicht deshalb nicht zu legen, weil man bei der gleichen Keimpflanzenart ein wechselndes Auftreten mancher krystallinischen Stickstoffverbindungen beobachtet hat.³)

<sup>1)</sup> Mit völliger Sicherheit ist Guanidin nur unter den aus den etiolierten Keimpflanzen darstellbaren Produkten nachgewiesen worden.

<sup>2)</sup> Vgl. Zeitschr. f. physiol. Chemie 17, p. 193.

<sup>8)</sup> Man vgl. die von mir in der Zeitschrift f. physiol. Chemie 20, p. 306 publizierte Abhandlung.

Dass in der quantitativen Zusammensetzung zwischen den grünen normalen und den etiolierten Pflanzen weit grössere Unterschiede sich finden würden, war von vornherein mit Sicherheit zu erwarten. Dieser Erwartung entsprechen dann auch die Resultate, zu denen D. Prianischnikow in seiner Untersuchung gelangte. Aus den von ihm gemachten Angaben ist zunächst zu ersehen, dass der Prozentgehalt an Gesamtstickstoff in den normalen grünen Pflanzen bedeutend geringer war, als in den etiolierten Keimpflanzen, 1) entsprechend der bei den ersteren durch den Assimilationsprozess verursachten Vermehrung der stickstofffreien organischen Substanzen; ferner zeigte sich, dass in den etiolierten Keimpflanzen ein weit grösserer Bruchteil des Gesamtstickstoffs auf Amide, ein weit geringerer auf Proteinstoffe fällt, als in den normalen Pflänzchen.2) In Übereinstimmung damit steht es, dass die Ausbeute an

<sup>1)</sup> Für den prozentischen Stickstoffgehalt der etiolierten Keimlinge und der normalen grünen Pflanzen wurden von D. Prianischnikow folgende Zahlen gefunden:

				${f E}$	tiol	ierte Keimlinge	Grüne Pflanzen
I. 1	Periode					5.91 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4.59 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
11.	n					6.29 "	3.33 "
III.						6.88 "	2.93 "
IV.	"					7.47 ",	2.81 ",

Der Stickstoffgehalt der etiolierten Keimpflanzen stieg also nach längerer Vegetation auf 7.47 %, während derjenige der grünen Pflanzen sich nach und nach bis auf 2.81 % verringerte (vgl. diese Zeitschrift XLV, p. 269 und 278).

<sup>2)</sup> Für die Verteilung des Gesamtstickstoffs auf Proteinstoffe, auf Amide (Asparagin, Amidosäuren etc.) und auf die aus eiweissfreiem Extrakt durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffverbindungen giebt D. PRIANISCHNIKOW diese Zeitschrift XLV, p. 256 und 278) folgende Zahlen an:

	Etiol	ierte Keim	linge	Grüne Pflanzen			
	N in Protein- stoffen.		N im Phosphor- wolframs Niederschlag.	N in Protein- stoffen.	N in Amiden.	N im Phosphor- wolframs Niederschlag.	
I. Periode II. " III. " IV. "	49.23 35.61 29.79 28.78	40.77 58.03 64.68 66.12	9.49 7.30 4.37 4.01	74.93 79.58 77.13 73.05	19.13 17.72 18.09 18.26	7.39 7.20 8.69 8.74	

Asparagin und an Amidosäuren bei den grünen Pflanzen eine weit geringere war, als bei den etiolierten. Diese Erscheinungen entsprechen der Annahme, dass die Amide in den grünen Pflanzen unter Mitwirkung der im Assimilationsprozess entstehenden Produkte zur Synthese von Eiweissstoffen verwendet werden.

Was die aus eiweissfreiem Extrakt in den Phosphorwolframsäure-Niederschlag eingegangene Stickstoffmenge betrifft, so beträgt sie, ausgedrückt in Prozenten des Gesamtstickstoffs, nach D. Prianischnikows Bestimmungen bei den grünen Pflanzen im Durchschnitt etwas mehr, als bei den etiolierten Keimpflanzen. 1) Aus dieser Erscheinung kann man selbstverständlich noch nicht die Schlussfolgerung ableiten, dass die in den genannten Niederschlag eingegangenen basischen Stickstoffverbindungen (Xanthinkörper, Guanidin, Betain, Cholin) an den in den grünen Pflanzen vorgehenden Stoffbildungen sich nicht beteiligen; denn es ist ja möglich, dass einige dieser Stoffe in den grünen Pflanzen zum Verbrauch gelangten, andere aber wieder sich bildeten: auch ist darauf aufmerksam zu machen, dass neben den im vorigen genannten Basen auch Peptone und Ammoniak, wahrscheinlich auch manche nicht näher bekannte organische Stickstoffverbindungen in den Phosphorwolframsäure-Niederschlag eingehen. Quantitative Bestimmungen der einzelnen Bestandteile dieses Niederschlags liessen sich wegen des Fehlens brauchbarer Methoden nicht ausführen; will man also die normalen grünen und die etiolierten Pflanzen in Bezug auf den Gehalt an diesen Bestandteilen vergleichen, so kann man sich dabei nur auf die Erfahrungen stützen, welche bei der Abscheidung derselben aus jenen Pflanzen in Bezug auf die Ausbeute gemacht wurden. Aus diesen Erfahrungen ergiebt sich folgendes: Das Betain, welches nach meinen Versuchen<sup>2</sup>) schon in den ungekeimten Samen sich findet, lässt sich auch

Die Zahlen der Tabelle bedeuten Prozente des Gesamtstickstoffs. In einigen Fällen beträgt die Summe der Einzelzahlen mehr als 100; der Grund dafür liegt ohne Zweifel in nicht zu vermeidenden Versuchsfehlern, welche den Einzelbestimmungen anhafteten und es verursachten, dass die Summe der für Proteinstoffe, Amide etc. gefundenen Zahlen die für den Gesamtstickstoff gefundene Zahl ein wenig überstieg.

<sup>1)</sup> M. vgl. die auf der vorigen Seite in der Anmerkung gegebene Zusammenstellung.

<sup>2)</sup> M. vgl. diese Zeitschrift XLVI, p. 39.

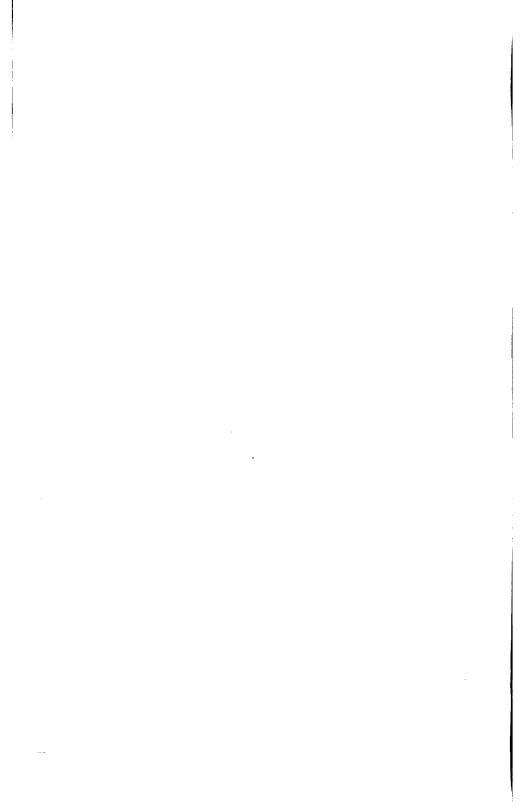
sowohl aus den etiolierten Keimpflanzen wie aus sechswöchentlichen und neunwöchentlichen grünen Pflanzen in relativ beträchtlicher Menge gewinnen. Dasselbe gehört also nicht zu denjenigen Samenbestandteilen, welche während des Keimungsvorgangs aufgezehrt werden, und auch in den grünen Pflanzen scheint die aus den Samen stammende Betainquantität während der ersten Wachstumsperioden keine grosse Veränderung zu erfahren. 1) Mit dem Cholin ist die Sache etwas Allem Anschein nach enthalten die etiolierten Keimpflanzen mehr Cholin, als die ungekeimten Samen, wahrscheinlich deshalb, weil während der bei Lichtabschluss erfolgenden Entwicklung der Keimpflanzen Lecithin zerfällt und dabei als Spaltungsprodukt Cholin liefert. 2) Auch aus den sechswöchentlichen grünen Pflanzen liess sich noch eine beträchtliche Cholinquantität abscheiden, während die neunwöchentlichen Pflanzen nur noch eine sehr geringe Menge dieser Base lieferten. Es ist also sehr wohl möglich, dass in der späteren Wachstumsperiode das Cholin verbraucht wird.

Was endlich das Guanidin betrifft, so fand sich dasselbe zweifellos in den grünen Pflanzen in weit geringerer Quantität vor, als in den etiolierten; seine Menge war ja im ersteren Fall nur so gering, dass es hier nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Dass die Resultate, zu denen ich bei dei der qualitativen Untersuchung junger grüner Wickenpflanzen gelangte, mit den von D. Prianischnikow (loc. cit.) mitgeteilten Beobachtungen in völliger Übereinstimmung stehen, sei zum Schluss noch einmal hervorgehoben.

<sup>1)</sup> Doch ist es möglich, dass in einigen Teilen der Pflänzchen Betain verbraucht, in anderen neugebildet werde, und dass also das Betain sich am Stoffwechsel beteiligte, obgleich seine Quantität sich nicht zu verändern schien.

<sup>2)</sup> M. vgl. meine Abhandlung in der Zeitschrift für physiologische Chemie 17, p. 193.



# Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Thomasschlacken.

Von

### W. HOFFMEISTER, Insterburg.

Vor einigen Jahren zeigte ich durch eine Reihe von Analysen verschiedener Thomasschlacken, dass dieselben je in ihren gröberen, feineren und feinsten Teilen sehr verschiedene Zusammensetzung und, dadurch bedingt, verschiedenen Gehalt auch an Phosphorsäure haben, und wie sehr leicht — in der Praxis der Verladung, Versendung etc. — mehr oder minder erhebliche Differenzen vorkommen, ja auch bei verschiedenen Analysen derselben Probe nur mit Vorsicht vermieden werden können.

Freilich werden diese Differenzen wesentlich bedingt durch den Gehalt an gröberen Substanzen, Grobmehl und grössere und und kleinere Körner, welche mehr oder minder erheblich ärmer an Phosphorsäure sind; aber auch im Feinmehl können in den verschiedenen Feinheitsgraden Differenzen bis zu  $2\,^{0}/_{0}$  und darüber vorkommen. Schon damals wurde gefunden, dass die durch Schlämmen erhaltenen Teilchen im allgemeinen um so reicher an Phosphorsäure und Kalk waren, je feiner sie eben bei sorgfältiger Trennung durch Schlämmen erhalten waren, und um so ärmer, je mehr sie in weniger feine Teile übergingen.

Ich habe diese Eigenschaften auch dieses Mal mit herangezogen, um an den verschiedenen Trennungsprodukten den Grad der Citratlöslichkeit zu konstatieren, zugleich mit Berücksichtigung des Einflusses einiger chemischer Bestandteile: Kalk und Kieselsäure.

Das Schlämmen wurde nicht vermittelst einer konstant und gleichmässig wirkenden Schlämmvorrichtung ausgeführt, sondern nur in der Absicht, überhaupt verschiedenes Material zu erhalten, einfach aus einem cylinderförmigen weithalsigen Glase durch Abspülen.

Im Laufe der Untersuchung erhielt ich Anzeichen, dass es doch wohl wünschenswert gewesen wäre, eine konstant gleichmässig fungierende Vorrichtung anzuwenden, um quantitative Trennungen vornehmen zu können, welche vielleicht bewiesen hätten, dass innerhalb des Feinmehles sehr verschiedene Mengen der einzelnen Feinheitsgrade in den Thomasschlacken vorkommen; für die Ergründung der Ursachen der grösseren oder geringeren Citratlöslichkeit genügte es aber, überhaupt die durch grössere Feinheit — innerhalb des Feinmehls — bedingte grössere Löslichkeit nachzuweisen. Für diese Bestimmungen kam das Grobmehl nicht in Betracht und wurde daher durch Sieben entfernt, nachdem die Thomasschlacke in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit auf ihre Citratlöslichkeit geprüft war. Es geschah diese Prüfung überhaupt nach der Wagner'sche Vorschrift und zwar No. 1. Die weitere Trennung geschah in der Weise, dass das durch das gewöhnliche Sieb erhaltene Feinmehl noch durch ein feineres geschlagen, auf welchem eine Quantität feinkörniger Schlacke zurückblieb, das Durchgegangene auf oben angeführte einfache Weise in drei verschiedene Qualitäten der Feinheit getrennt wurde.

So grosse Differenzen im Gehalt konnten diesmal nicht vorkommen, da das Grobmehl ganz abgeschieden war, und die Trennung durch Schlämmen nur einfach und oberflächlich in eigentlich nur 2 Schlämmprodukten geschah, indem der Rest in dem Glase die dritte und die abgesiebte Menge der Körnchen des Feinmehls die vierte Partie bildeten.

Ich gebe zunächst die Zahlen für die Citratlöslichkeit der untersuchten Schlacken und zwar in der Reihenfolge der Zunahme ersterer in den letzteren.

Aus der Tabelle I geht deutlich hervor, dass sowohl der Kalk-, als der Kieselsäuregehalt die Citratlöslichkeit beeinflussen, dass mit einem oder dem andern oder beiden der Gehalt an löslicher Phosphorsäure steigt und fällt, dass ein Plus des einen ein Minus des andern ersetzen kann. Zwar ist die Regelmässigkeit des Steigens oder Fallens nicht absolut; aber das

war zu erwarten, da ja auch der Feinheitsgrad in Betracht kommen muss, und zwar nicht etwa der prozentische Gehalt an Feinmehl allein, sondern auch vor allem der Feinheitsgrad innerhalb des Feinmehles selbst.

Tabelle I.

=							
		Gehalt	an Phosph	orsäure.	Gel	halt an Kalk.	
Nummer.	Gehalt an Feinmehl.	Gesamt.	Citrat- löslich.	In Prozenten e der Phosphor- säure.	Kalk.	Verhältnis des Kalkes zu der als 4 basisch be- rechneten Menge. Letztere = 1.	تة ته ا
	70	70	/0	/0	/0		<u> </u>
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13	77 89 85 84 88 88 85 86 87 79 80	21.54 21.59 21.48 18.71 22.04 15.55 16.12 21.32 18.34 19.91 19.04 11.90 20.31	8.23 8.50 8.54 9.22 11.12 8.54 9.11 12.50 11.72 12.96 12.54 8.00 13.70	38.20 39.40 39.80 50.30 50.40 54.90 56.55 58.62 63.90 65.10 65.85 67.22 67.43	36.57 34.89 41.39 43.51 46.56 34.55 36.17 41.20 43.65 44.13 46.10 30.68 56.87	1:1.076 1:1.004 1:1.222 1:1.464 1:1.339 1:1.413 1:1.422 1:1.225 1:1.509 1:1.405 1:1.535 1:1.634 1:1.775	8.16 4.31 6.81 9.00 6.49 7.13 6.03 8.76 6.44 8.55 8.46 9.62
14	84	17.06	12.98	71.86	49.78	1:1.748	6.60
		]	Nachträglic	h sind noc	h folge	nde	
			Zal	len erhalte	en.		
15 16 17 18 19 20	84 88 81 69 93 84	18.53 16.61 16.45 18.06 19.95 18.97	10.98 10.00 10.90 13.41 13.02 10.92	59.80 60.20 62.00 74.25 67.63 57.50	42.10 46.56 46.70 45.70 45.30 46.60	1:1.441 1:1.778 1:1.788 1:1.604 1:1.439 1:1.558	7.10 5.70 6.23 11.93 6.25 8.73

Ist nun anzunehmen, dass sowohl der Kalk wie die Kieselsäure eine chemische Zusammensetzung der Schlacke bedingen, von welcher die grössere oder geringere Citratlöslichkeit der Phosphorsäure abhängig ist, so ergiebt die folgende Tabelle, dass beide ausser obiger, sozusagen direkten, Wirkung auch eine indirekte, in Bezug auf den letzten Punkt bezüglich der Feinheit in Betracht kommende, rein mechanische besitzen.

	I.	Feink	orn von	Feinmel	hl.	II. Rückstand vom Schlämmen				men.
	Ph	osphors	äure.			Pho	sphorsä	ure		
Nummer.	Gesamt.	Citrat- löslich.	Prozente der Phosphor- säure.	Kalk.	Kieselsäure.	Gesamt.	Citrat- löslich.	Prozente der Phosphor- säure.	Kalk.	Kieselsäure
1	21.07	7.49	35.55	32.50	7.48	21.49	9.51	38.83	36.60	8.24
	21.60	6.73	31.15	32.15	4.09	21.54	7.60	35.05	35.02	4.38
2 3	22.17	10.14	45.74	40.42	6.91	22.68	10.10	44.53	41.52	6.83
<b>4</b> <b>5</b>	18.32	5.82	31.77	41.08	9.03	18 38	9.45	51.41	43.28	9.23
5	22.19	11.41	51.42	44.66	6.40	22.09	12.12	54.82	46.64	6.92
6	15.11	5.49	36.34	32.45	6.02	15.27	8.78	57.49	34.55	7 21
7	15.39	4.88	31.71	35.02	5.85 8.87	16.08	9.19	57.15	36.26	5.83
8	21.22	8.12	38.26	39.68 41.37	6.35	21.31 18.22	13.20 10.66	61.94 58.54	41.18 43.80	8.86 6.48
12	17.93 12.02	6.18 5.76	34.50 47.92	28.84	10.55	11.79	9.60	81.42	29.90	9.83
13	19.74	7.02	35.56	55.45	5.86	20.48	14.25	69.58	56.78	6.10
14	17.85	8.50	47.60	47.48	6.02	17.71	11.88	67.08	49.65	6.43

Schon bei den oben erwähnten, früher ausgeführten Untersuchungen war gefunden, dass, je feiner die Teilchen in ein und derselben Schlacke, um so höher wenigstens im Durchschnitt — von den Ausnahmen wird noch die Rede sein — ihr Gehalt an Phosphorsäure, Kalk und Kieselsäure, um so ärmer an Eisen und umgekehrt.

Diese letzteren Bestimmungen wurden damals nicht veröffentlicht; ähnliche, und zwar bei einem Teil der obigen Schlacken, sind nun zur Bestätigung ausgeführt und in Tabelle II zusammengestellt.

Zunächst bestätigt sie die aus Tabelle I gezogenen Schlüsse: Mit dem Gehalt an Kalk und Kieselsäure — eines oder des andern oder beider — steigt und fällt der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure.

Dann zeigt die Tabelle eine Zunahme von Kieselsäure und Kalk mit der gesteigerten Feinheit. Das kann nur so erklärt werden, dass beim Mahlen die an Kieselsäure und Kalk reicheren Teilchen leichter und in grösserer Menge in feinen und feinsten Zustand gelangen, als die an beiden ärmeren.

belle II.

			<del></del>						
	III. 2. !	Schlämmp	rodukt.			IV. 1.	Schlämmp	rodukt.	
Pl	hosphors	äure.			Pl	nosphors	äure.		_
Gesamt.	Citrat- löslich.	Prozente der Phosphor- säure.	Kalk.	Kieselsäure.	Gesamt.	Citrat- löslich.	Prozente der Phosphor- säure.	Kalk.	Kieselsäure.
21.24 21.27 22.16 19.26 20.96 15.97 16.43 21.40 18.85 10.53 20.76 18.63	10.06 9.77 12.42 10.15 11.35 12.56 9.79 13.18 11.32 9.64 16.42 14.72	47.36 45.93 56.04 52.70 54.18 78.62 59.58 61.60 65.34 91.53 79.10 79.01	37.85 36.21 42.22 44.14 48.22 36.84 37.32 43.44 45.08 30.46 57.23 50.25	10 12 4.74 7.38 9.31 7.04 8.53 6.09 8.72 6.69 9.27 6.35 6.56	20.53 21.16 22.14 18.86 20.27 16.02 17.34 21.39 19.02 9.83 20.99 19.64	10.88 10.29 12.42 10.22 11.65 12.15 12.72 14.18 8.62 16.61 15.72	52.99 48.63 56.10 56.27 57.47 75.82 73.35 66.28 74.27 87.69 79.15 80.05	38.66 36.45 43.12 45.13 50.05 36.42 38.04 44.11 46.48 32.30 59.01 51.40	11.19 4.81 7.60 9.80 7.17 8.83 6.58 8.99 7.01 9.01 6.51 7.16

Um dafür den direkten Beweis zu liefern, wurde das Feinkorn vom Feinmehl No. 5 auf Tabelle II wechselnd zerrieben und abgeschlämmt; aber nur ein Teil der feinsten Substanz schliesslich abgeschlämmt, ein anderer weniger feiner abgesondert. Der Erstere ergab nun 22.34% Gesamtphosphorsäure,  $72.97^{\circ}/_{0} = 58.05^{\circ}/_{0}$  citratlösliche und  $7.48^{\circ}/_{0}$  Kieselsäure, statt der vorher gefundenen  $22.19^{\circ}/_{0}$ ,  $11.47^{\circ}/_{0} = 51.42^{\circ}/_{0}$ 6.40 % Kieselsäure.

Es war also aus demselben Material, welches ja auch schon früher dem Zerkleinerungsprozess unterlag, ein an Phosphorsäure, wenn auch hier in geringem, doch deutlichem, Grade, und Kieselsäure, und hier in erheblichem Grade, reicheres Produkt abgesondert.

Ferner lässt auch Tabelle II erkennen, wie sehr der prozentische Gehalt an Feinmehl überhaupt in Betracht kommt. Zum Beispiel zeigt No. 2 in der unveränderten Thomasschlacke einen etwas höheren Prozentsatz der Citratlöslichkeit, als No. 1; aber alle Trennungsprodukte, ausser dem Grobmehl, verhalten sich umgekehrt. Hier also kann nur der höhere Gehalt an Grobmehl, also die mangelnde Zerkleinerung überhaupt, den Mindergehalt von 1 erklären, während sein Gehalt an Kalk und Kieselsäure sowohl eine leichtere Zerkleinerungsfähigkeit, als auch eine grössere Löslichkeit bei gleicher hypothetischer Feinheit bedingen, und in den Schlämmprodukten beide Wirkungen der Feinheit und der chemischen Zusammensetzung sich zeigen.

Weiter steigert sich die Citratlöslichkeit in den an Kalk und Kieselsäure reicheren Schlacken in den feineren und feinsten Teilen relativ in höherem Grade, als in den daran ärmeren, so in 2 von (Tabelle II)  $31.1-48.6\,^{\circ}/_{\circ}$ , arm an Kieselsäure und Kalk, in No. 14 von  $47.6\,^{\circ}/_{\circ}$  auf  $80\,^{\circ}/_{\circ}$  und in No. 12, sehr reich an Kieselsäure und Kalk, von  $47.9\,^{\circ}/_{\circ}$  auf  $87.7\,^{\circ}/_{\circ}$ .

In den feinsten Teilchen einiger Schlacken zeigt der Gehalt an Gesamtphosphorsäure sowie auch hier und da an Kieselsäure eine Abnahme; diese brausten beim Auflösen mehr oder weniger stark auf, die Schlacke hatte beim Lagern Kohlensäure aufgenommen. Wenigstens ist es aus den sonstigen Eigenschaften nicht zu schliessen, dass kohlensaurer Kalk erst später hineingekommen und als Fälschung zu betrachten sei.

Um die Einwirkung der Feinheit allein auf die Löslichkeit zu zeigen, mögen noch folgende Zahlen dienen.

Es wurden je 5 g der als Feinkorn des Feinmehls bezeichneten Trennungsprodukte mit der fertigen Citratflüssigkeit — II nach Wagner — zerrieben und abgeschlämmt, bis die ganze Menge in relativ feinstem Zustand in den Kolben übergeführt war, dann wie vorgeschrieben geschüttelt.

Da das Feinkorn ausser dem Grobmehl jedenfalls am schwersten von dem Lösungsmittel beeinflusst wird, findet sich hier die Phosphorsäure in relativ ungünstiger Form.

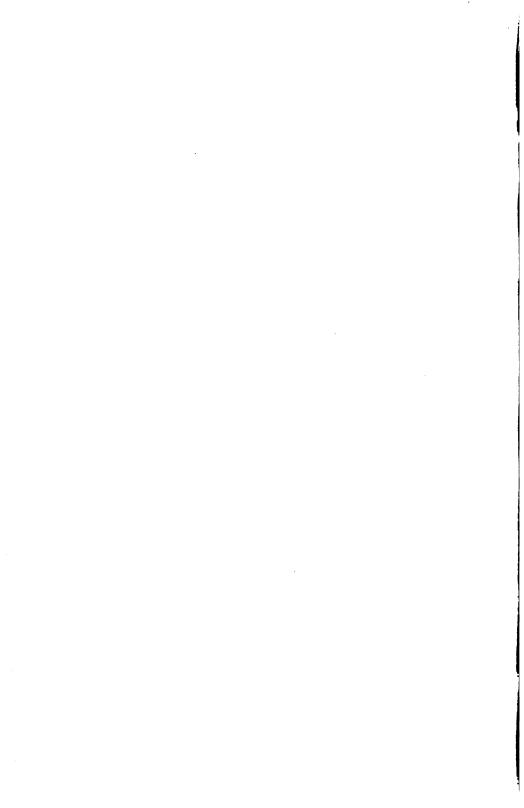
Hierbei ergab:

	0		
No.	Gesamt	Citratlösliche Phosphorsäure	Prozente der Phosphorsäure
	°/o	°/o	
7	15.39	5.16	33.52
8	21.22	8.78	41.37
5	21.19	12.16	<b>54.79</b>
3	21.17	12.18	54.94
2	21.60	11.90	55.09
1	21.07	14.05	66.68
4	18.32	12.77	69.70
6	15.11	12.39	82.00
12	12.02	11.93	99.35

Es ist hier wieder zu beobachten: Je feiner die Substanz. desto löslicher; aber diese Löslichkeit in um so höheren Grade, je grösser relativ die vorhandene Menge an Kalk und Kieselsäure. Hiernach ist die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Thomasschlacken abhängig: 1. von dem Gehalt an Kalk und Kieselsäure, 2. von der Feinheit sowohl als Gesamtgehalt des Feinmehls, als auch innerhalb des Feinmehls selbst.

Die Erreichung hoher Feinheitsgrade auf mechanischem Wege wird erleichtert durch das Vorhandensein grösserer Mengen von Kalk und Kieselsäure.

Dass der Wirkungswert der Thomasschlacke wesentlich bedingt ist durch die grössere oder geringere Möglichkeit der Bildung von vierbasisch phosphorsaurem Kalk in der Schmelze und durch ihre Feinheit, sowohl im Gesamtgehalt des Feinmehls, als auch im Feinheitsgrade innerhalb des Feinmehls, ist nicht zu bezweifeln.



# Zur Bestimmung des Stickstoffs im Peruguano.

Von

#### Dr. HEIBER, Bonn.

In Band XLV, Seite 289 der "landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen" werden von E. Haselhoff Analysen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass die Jodlbaub'sche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs mittelst Phenolschwefelsäure zu niedrige Resultate liefert. Da in der Versuchs-Station Bonn die Jodlbaub'sche Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs bei solchen Guanosorten, welche sowohl Salpeter, wie auch organischen und Ammoniak-N enthalten, seit langer Zeit mit bestem Erfolg angewendet wird, sah ich mich veranlasst, verschiedene Sorten von Peruguano zweifellos echten Ursprungs zu verwenden, um festzustellen, ob ich ebenfalls durch das von E. Haselhoff benutzte Auswaschverfahren und Bestimmug des Stickstoffs im unlöslichen Rückstande höhere Resultate, als nach Methode Jodlbaub, erhalten würde.

Die von Haselhoff mitgeteilten Analysen geben das auffällige Resultat, dass der Peruguano bis zu  $3.20\,\rm ^{\circ}/_{\circ}$  Stickstoff in Form von Salpeter enthalten soll, während nach den bisherigen Annahmen und Erfahrungen dieser Gehalt nie mehr als  $1\,\rm ^{\circ}/_{\circ}$  beträgt.

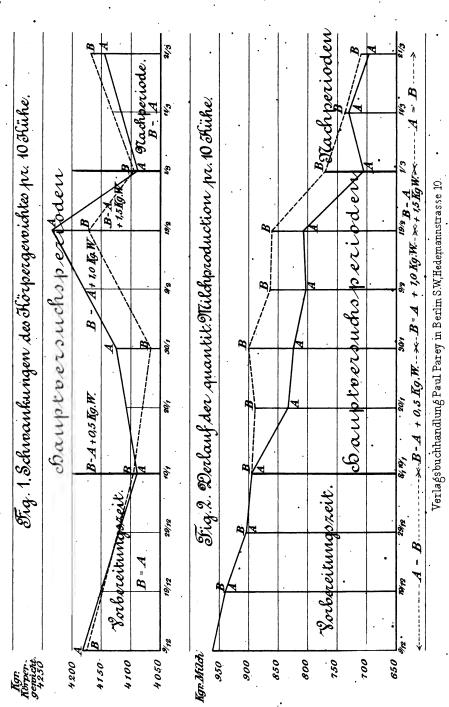
Zur näheren Charakterisierung sei erwähnt, dass die Proben III und IV nach dem Zerdrücken in der Reibschale sehr feuchte knetbare Massen darstellten, und dass die Proben No. I, II, III, IV, V und VII nach der Reaktion mit Eisenoxydul und konzentrierter Schwefelsäure sich als stark, die Probe VI als schwach salpeterhaltig erwiesen. Da bei Zusatz der für die Jodebaur'sche Methode erforderlichen Phenolschwefel-

säure (40 g Phenol + 1 Liter konzentrierte Schwefelsäure) ein bald schwächerer, bald stärkerer Geruch nach Stickoxyd und Nitrophenol sich bemerkbar machte, so wurde die Säure unter starkem Kühlen nur in kleinen Anteilen den mit zwei Teilen Gips zuvor verriebenen Guanos zugefügt und dazwischen das Gemisch mit kleinen Mengen Zinkstaub versetzt und geschüttelt. Auf diese Weise liess sich ein Entweichen von Stickoxyd und Nitrophenol vermeiden. Nachdem der zur völligen Reduktion erforderliche Zinkstaub (3 g) eingetragen war, blieb das Gemisch in den Aufschliesskolben längere Zeit stehen und wurde dann nach Zusatz von weiteren 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 2 Tropfen Hg aufgeschlossen.

Die Trennung der löslichen von den unlöslichen N-haltigen Verbindungen erfolgte in der üblichen Weise durch Auswaschen von 5 g Guano auf dem Filter mit heissem Wasser. 100 ccm des auf 500 ccm aufgefüllten Filtrats wurden im Destillierkolben mit Natronlauge, Eisenstaub und Zinkstaub versetzt, in den Destillationsapparat gebracht, mit Vorlage versehen und nach Verlauf mehrerer Stunden destilliert.

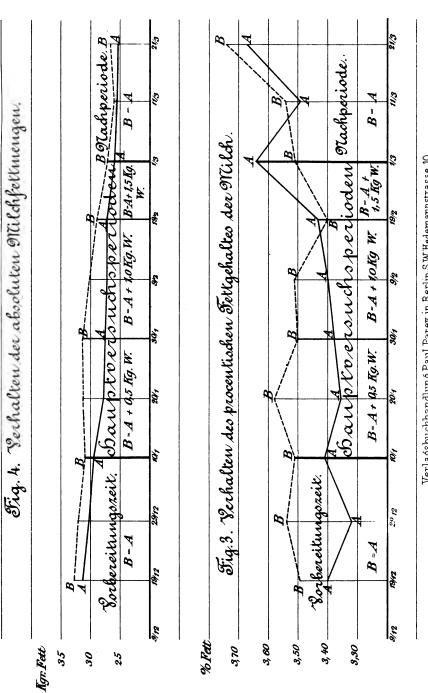
		Ausw	aschverfa	hren		
Nummer.	N nach Methode JODLBAUR. Filt		Stickstoff im Rückstand	Gesamt- Stickstoff.	Differenz gegen Jodlbaur.	
I. Chinchas II. Labos de Tierra III. Indepedencia Bay IV. Corcovado V. Pabellon de Pica VI. Pabellon de Pica VII. Huanillos	5.29 2.98 5.44 9.63 7.56 7.02 3.79	3.31 1.64 3.71 4.29 6.25 5.46 2.60	1 23 1 10 1 06 2 23 0 98 1 16 1 05	4.54 2.74 4.77 6.52 7.23 6.62 3.65	-0.75 -0.24 -0.67 -3.11 -0.33 -0.40 -0.14	

Diese Analysen haben im Gegensatz zu den von Hasel-Hoff veröffentlichten eine höhere Stickstoffzahl für die Jodlbaursche Bestimmungen ergeben, als für die Auswaschmethode. Dies scheint erklärlich, da Guanin, Harnsäure und ähnliche stickstoffhaltige Verbindungen durch verdünnte Natronlauge nicht zersetzt werden. Tafel III.





Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen. Bd.XLVI.



Verlagsbuchhandlung Paul Parey in Berlin S.W, Hedemannstrasse 19.



# Beitrag zur Frage der Stickstoffernährung der Pflanzen.

Von

### J. H. AEBY,

Assistent an der landwirtschaftlichen Versuchs-Station Darmstadt.

Seit länger als hundert Jahren haben agrikulturchemische Forscher sich mit der Frage beschäftigt, ob die Stickstoffernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen nur mittels chemisch gebundenem Stickstoff erfolgen kann, oder ob die Pflanzen auch imstande seien, den freien Stickstoff der atmosphärischen Luft durch Blätter oder Wurzeln aufzunehmen und zu assimilieren.

Saussure war der erste, der auf Grund seiner im Jahre 1804 ausgeführten Vegetationsversuche mit aller Entschiedenheit die Behauptung aussprach, dass nur die im Kulturboden enthaltenen, aus organischem Stickstoff sich bildenden, oder aus der Atmosphäre dem Boden zugeführten Stickstoffsalze es seien, die eine Stickstoffernährung der Pflanzen bewirken könnten. Ihm gegenüber stand Ingenhous mit der Behauptung, dass alle Pflanzen imstande seien, merkliche Mengen freien Stickstoffgases schon in einigen Stunden aufzunehmen und zu assimilieren.

Boussingault war es alsdann, der zuerst im Jahre 1838, dann wieder in den Jahren 1851—1853 über diese Frage arbeitete und nach anfangs schwankenden Resultaten, die er bei der Kultur von Erbsen, Klee, Weizen, Bohnen, Lupinen, Hafer, Raps erhielt, schliesslich aussprach: "Die Pflanzen können den atmosphärischen Stickstoff nicht assimilieren".

Zu einem ganz anderen Resultate gelangte Georges VILLE durch seine 1849—1851 angestellten Versuche. Sonnenblumen, Tabakpflanzen und Weizen, die er in stickstofffreier Nährlösung zog, ergaben ihm eine Zunahme von Stickstoff in der Ernte im

Vergleich zum Samen, der in einem Fall nicht weniger als 0.481 g betrug. VILLE zog aus seinen Arbeiten den Schluss, dass die Pflanzen den freien atmosphärischen Stickstoff aufzunehmen vermöchten.

Seine Versuche aber blieben nicht unangefochten, und nachdem die Arbeiten von Lawes, Gilbert und Prugh, später auch die von Mène und Harting ein reiches Material zur Beurteilung dieser Frage geliefert hatten, fand der Satz: "Die Stickstoffernährung der Pflanzen kann nur durch Stickstoffverbindungen erfolgen, nicht durch den freien atmosphärischen Stickstoff schliesslich eine fast allgemeine Zustimmung.

Zwanzig Jahre lang ruhte darauf die Frage.

Da war es endlich ein deutscher Landwirt, der sie wieder in den Vordergrund des Interesses stellte. Schultz-Lupitz war es, der im Jahre 1883 in seiner epochemachenden Schrift über die "Kalidüngung auf leichtem Boden" die Behauptung aufstellte, dass man die landwirtschaftlichen Kulturpflanzen in "Stickstofffresser" und "Stickstoffsammler" teilen könne.

Die Stickstoffsammler, zu welchen er die Lupinen, Wicken, Erbsen, Kleearten und andere Leguminosen rechnete, hätten die Fähigkeit, den Stickstoff der atmosphärischen Luft zu assimilieren und das Stickstoffkapital der Wirtschaft zu mehren; die Stickstofffresser dagegen, die Halmgewächse, die Kartoffeln, die Rüben und andere Nichtleguminosen hätten diese Fähigkeit nicht, sie könnten nur vom Stickstoff des Bodens leben, und durch ihre Kultur vermindere sich das Stickstoffkapital der Wirtschaft.

Schultz-Lupitz begründete diese Lehre durch die Ergebnisse seiner praktischen Erfahrung; aber auch der wissenschaftliche Nachweis für die Richtigkeit derselben blieb nicht aus.

Die Arbeiten der Versuchsstation Darmstadtführten P. Wagner im Jahre 1884 zu dem folgenden Ausspruch: "Lupinen, Erbsen, Wicken, Klee und ähnliche Pflanzen besitzen ein specifisch anderes Vermögen der Stickstoffaneignung, als Halmgewächse, Kartoffeln, Rüben, Lein, Raps etc.

Erstgenannte Pflanzen schöpfen aus einer Stickstoffquelle, welche den Halmgewächsen, Kartoffeln etc. unzugänglich ist und welche ihnen so reichlich fliesst, dass sie unter normalen Kulturverhältnissen einer Düngung mit Stickstoffsalzen nicht bedürfen."

Den umfassenden und exakten Forschungen Hellbiegels<sup>1</sup>) aber war es vorbehalten, eine völlige Klarheit in diese Frage zu bringen und sie einer im strengsten Sinne wissenschaftlichen Lösung entgegenzuführen.

HELLRIEGEL stellte die folgenden Sätze auf:

- 1. Die Leguminosen verhalten sich bezüglich der Aufnahme ihrer Stickstoffnahrung von den Gramineen prinzipiell verschieden.
- 2. Die Gramineen sind mit ihrem Stickstoffbedarf einzig und allein auf die im Boden vorhandenen assimilierbaren Stickstoffverbindungen angewiesen, und ihre Entwicklung steht immer zu dem disponiblen Stickstoffvorrate des Bodens in direktem Verhältnis.
- 3. Den Leguminosen steht ausser dem Bodenstickstoff noch eine zweite Quelle zur Verfügung, aus welcher sie ihren Stickstoff bedarf in ausgiebigster Weise zu decken, bezw., soweit ihnen die erste Quelle nicht genügt, zu ergänzen vermögen.
- 4. Diese zweite Quelle bietet der freie elementare Stickstoff der Atmosphäre.
- 5. Die Leguminosen haben nicht an sich die Fähigkeit, den freien Stickstoff der Luft zu assimilieren, sondern es ist hierzu die Beteiligung von lebensthätigen Mikroorganismen im Boden unbedingt erforderlich.
- 6. Um den Leguminosen den freien Stickstoff für Ernährungszwecke dienstbar zu machen, genügt nicht die blosse Gegenwart beliebiger niederer Organismen im Boden, sondern es ist nötig, dass gewisse Arten der letzteren mit den ersteren in ein symbiotisches Verhältnis treten.
- 7. Die Wurzelknöllchen der Leguminosen sind nicht als blosse Reservespeicher für Eiweissstoffe zu betrachten, sondern stehen mit der Assimilation des freien Stickstoffs in einem ursächlichen Zusammenhang.

Diese Sätze wurden durch andere Forscher (Bréal, Schlösing, Laurent, Wolff, Fleischer, Wagner) bestätigt, und nachdem es vor allem den Arbeiten Nobbes und seiner Mitarbeiter ge-

<sup>1)</sup> H. HELLRIEGEL, Tageblatt der 59. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Berlin 1886, 290. Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1886, 863. — H. HELLRIEGEL und H. WILFAETH, Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen. Beilageheft zur Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches. November 1888.

lungen war, weitere Aufschlüsse über die Thätigkeitsart der betr. Mutterorganismen zu erzielen, die Lehre Hellriegels nach verschiedenen Richtungen hin zu erweitern, in Reinkultnren die Bakterien zu züchten, um die festesten Grundlagen, insbesondere auch für den praktisch verwertbaren Teil der Lehre zu schaffen, wurde ganz allgemein jetzt der landwirtschaftlichen Praxis die Aufgabe gestellt, durch ausgedehnte und intensive Leguminosenkultur möglichst viel Stickstoff aus der atmosphärischen Luft einzufangen.

Man düngte die Leguminosen nicht mehr mit den relativ hoch im Preise stehenden Stickstoffsalzen, man ernährte sie reichlich mit Kali, Kalk und Phosphorsäure und liess sie ihren Stickstoffbedarf aus der atmosphärischen Luft decken; ja selbst die Nichtleguminosen, die Halmgewächse, Kartoffeln, Rüben etc., düngte man indirekt mit atmosphärischem Stickstoff, indem man zwischen zwei Hauptfrüchte eine Herbstkultur von Erbsen, Wicken, Klee, Serradella, Lupinen etc. einschob und die dabei gewonnene, mit atmosphärischem Stickstoff ernährte Grünsubstanz im Spätherbst in den Boden pflügte.

War das "Gründüngungsverfahren" auch schon von Alters her bekannt, so gelangte es doch erst jetzt, nachdem die eigentliche Bedeutung desselben klar erkannt worden war, zu allgemeiner und zielbewusster Anwendung.

Aufs neue aber sollte die Frage wieder zur Diskussion gestellt werden.

Nachdem Prof. A. B. Frank-Berlin im Jahre 1888 den Beweis erbracht zu haben glaubte, dass das Protoplasma aller grünen Pflanzen freien Stickstoff assimilieren könne, trat im Jahre 1892 Prof. Dr. Liebscher-Göttingen 1) mit der folgenden bestimmt ausgesprochenen Behauptung auf: "Nicht nur Hülsenfrüchte und Kleearten, sondern auch Hafer und Senf besitzen die Fähigkeit, freien atmosphärischen Stickstoff zu fixieren".

Er behauptete, dass er in der Lage sei, "mit Hilfe von über 1000 Analysen zu beweisen, dass der weisse Senf auf reichem Boden nicht nur ebensoviel, sondern unter Umständen noch weit mehr (ca. dreimal soviel) Stickstoff zu sammeln vermöge, als normal mit Wurzelknöllchen besetzte, üppig wachsende Erbsen, Bohnen etc.".

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Deutsche landwirtschaftliche Presse 1892, No. 104, und Journal für Landwirtschaft XLI. Jahrgang.

Ein Angriff auf diese Arbeit erfolgte von P. WAGNER 1) und im Laufe des hieraus sich entwickelnden Streites kam Liebscher schliesslich zur Aufstellung folgender "Hypothesen":

- 1. Boden, der in den Vorjahren Getreide getragen hat und deshalb arm ist an Knöllchen-Bakterien, erleidet im pflanzenfreien Zustande Stickstoffverluste, die bei Stickstoffdüngung grösser ausfallen, als ohne dieselbe.
- 2. Boden, der durch voraufgegangenen Hülsenfruchtbau an Knöllchenbakterien angereichert wurde, vermag ohne Aussaat von Pflanzen Stickstoff zu sammeln.

Die Menge gesammelten Stickstoffs ist wechselnd, weil vermutlich neben der Stickstoffsammlung noch Prozesse einhergehen, die Stickstoffverluste herbeiführen.

- 3. Auf nicht sterilisiertem Boden, der einige Jahre lang keine Hülsenfrüchte oder Kleearten getragen hat und der deshalb an Knöllchenbakterien arm, aber doch nicht ganz frei von denselben ist, sammeln Getreide oder Senf keinen Stickstoff, wohl aber die Hülsenfrüchte, die meist noch genügend Bakterien vorfinden, welche sich dann durch Symbiose mit den Hülsenfrüchten vermehren und diesen Stickstoffnahrung zuführen.
- 4. Nach dem Umbruch eines Hülsenfruchtfeldes ist eine grosse Menge stickstoffsammelnder Bakterien im Boden thätig, und es erfährt die Wirksamkeit derselben eine bedeutende Verstärkung, wenn Kulturpflanzen den Bakterien den gesammelten Stickstoff entziehen. Diese Funktion können die Nichtleguminosen, welche die Fähigkeit der Aufnahme grosser Stickstoffmengen besitzen, ebenfalls und auf stickstoffreichem Boden oft sogar noch besser erfüllen, als Leguminosen.

Es sei noch bemerkt, dass auch Prof. A. Petermann<sup>2</sup>) auf Grund seiner Versuche die Ansicht ausspricht, dass auch Nichtleguminosen (Senf, Getreide) Stickstoff sammeln können, sobald der Boden, auf welchem sie wachsen, stickstofffixierende Mikroorganismen enthält.

So steht nun die Frage zur Zeit.

Auf der einen Seite vertritt man die Behauptung, dass nicht nur bei der Kultur von Leguminosen, sondern auch — wenigstens unter Umständen — bei der Kultur von Hafer und Senf ein aus der atmosphärischen Luft stammender Stickstoffgewinn entstehe.

<sup>1)</sup> Deutsche landwirtschaftliche Presse No. 87, 88, 90, 91, Jahrgang 1893.

<sup>2)</sup> Bulletin de Gembloux No. 47.

Auf der anderen Seite hält man an der Behauptung fest, dass ein Stickstoffgewinn nur bei Leguminosenkulturen entstehe, die Kultur von Nichtleguminosen (soweit landwirtschaftliche Kulturen ins Auge gefasst werden) dagegen in der Regel eine Unterbilanz an Stickstoff ergebe.

Das theoretische Interesse, welches diese seit länger als hundert Jahren bearbeitete Frage bietet, noch weit mehr aber die ausnehmend hohe praktische Bedeutung, welche ihr zukommt, hat den Verfasser veranlasst, in der vorliegenden Arbeit einen Beitrag zur Lösung derselben zu erbringen.

# I. Die vorliegende Forschungsaufgabe und der zu ihrer Lösung einzuschlagende Weg.

Die Frage, welche einer experimentalen Bearbeitung unterworfen werden soll, lautet wie folgt:

Sind Verhältnisse nachweisbar, unter welchen nicht nur bei der Kultur von Leguminosen (hier speciell Erbsen), sondern auch bei der Kultur von Nichtleguminosen (hier speciell weisser Senf) ein Stickstoffgewinn entsteht?

Es scheint nicht schwierig zu sein, Experimente auszuführen, welche auf diese bestimmt gestellte Frage eine ebenso klare und bestimmte Antwort geben.

Füllt man ein Vegetationsgefäss mit Erde von bekanntem Stickstoffgehalt, bepflanzt man dieses Gefäss mit Samenkörnern von bestimmtem Stickstoffgehalt, begiesst man es mit stickstofffreiem Wasser und bestimmt man nach Beendigung der Vegetation den in der Erntesubstanz, in den Wurzeln und im Boden enthaltenen Stickstoff, so ergiebt die Differenz der, einerseits bei Beginn des Versuchs, andererseits bei Beendigung desselben festgestellten Stickstoff-Beträge eine ganz bestimmte Antwort auf die Frage, ob ein Verlust oder ein Gewinn an Stickstoff stattgefunden hat.

In der That, der einzuschlagende Weg liegt vollkommen klar, und man wird erkennen, dass die Schwierigkeit der auszuführenden Versuche lediglich in der Forderung eines aussergewöhnlich hohen Masses von Genauigkeit der anzuwendenden analytischen Bestimmungen liegt.

Aus analytisch ermittelten Stickstoffdifferenzen von nur wenigen Zehntel Grammen pro Vegetationsgefäss hat Liebscher auf thatsächlich stattgehabte Stickstoffverluste und Stickstoffgewinne geschlossen, und eine einfache Rechnung ergiebt sowohl die Notwendigkeit, als auch die Schwierigkeit eines so hohen Grades analytischer Genauigkeit.

Angenommen, bei der Kultur von Hafer würde der schon sehr bedeutende Stickstoffverlust oder Stickstoffgewinn von etwa 40 kg pro Hektar entstehen, so würde dies auf ein Vegetationsgefäss von etwa 25 cm Kreisdurchmesser eine Stickstoffdifferenz von nur 0,2 g ausmachen. Enthält nun ein solches Vegetationsgefäss etwa 4 kg Erde und verwendet man 20 g Erde für eine Sticktoffbestimmung, so beträgt der oben als Beispiel angenommene Stickstoffverlust oder Stickstoffgewinn eine Differenz von nur 0,001 g Stickstoff pro 20 g Erde.

Hieraus ergiebt sich wohl ohne weitere Erläuterung, dass die von uns projektirten Versuche nur dann einen Wert haben können, wenn wir über eine höchst genaue Methode der Stickstoffbestimmung verfügen und die Fehlergrenzen dieser Methode auf das zuverlässigste festgestellt haben. Wir werden unsere Arbeit daher beginnen müssen mit einer Prüfung der anzuwendenden analytischen Methoden.

# II. Die Methoden der Stickstoffbestimmung.

Für unsere vorliegende Arbeit kommen in Betracht:

- a) Die Stickstoffbestimmung in dem zur Düngung zu verwendenden salpetersauren Kalk.
- b) Die Stickstoffbestimmung in organischer Substanz (Samen-körner und Erntesubstanz).
  - c) Die Stickstoffbestimmung in Erdproben.

Wir wenden uns zunächst zur

# a) Stickstoffbestimmung in salpetersauren Salzen.

Als die genaueste und zuverlässigste Methode der Stickstoffbestimmung in salpetersauren Salzen haben wir die sogenannte Zink-Eisenmethode erkannt und dieselbe bei unserer Arbeit in Anwendung gebracht.

In einen Erlenmeyer-Kolben von  $^8/_4$ —1 l Inhalt giebt man ca. 200 ccm Wasser, 25 ccm einer Lösung des salpetersauren Salzes (ca. 0,08 g Stickstoff enthaltend), 5 g Eisenpulver, 5 g Zinkstaub und 80 ccm konzentrierte Natronlauge (30  $^0/_0$  NaOH enthaltend).

Der Kolben wird ungesäumt mit Kautschukstopfen und Dampfleitungsrohr verschlossen und so aufgestellt, dass die Spitze des Leitungsrohres (dessen Öffnung 1,5—2 mm beträgt) in die mit 40 ccm Halbnormalschwefelsäure gefüllte Vorlage taucht. Als Vorlage dient ein Kochfläschchen von 100 ccm Inhalt, als Dampfleitungsrohr ein Uförmig gebogenes, an beiden Schenkeln mit einer (ca. 100 ccm fassenden) Kugel versehenes Rohr. Die eine der Kugeln verhindert ein Überspritzen der Natronlauge, die andere ein Zurücksteigen der vorgelegten Säure.

Nachdem die in der Mischung alsbald beginnende Wasserstoffentwicklung beendet ist (was bei relativ hoher Zimmertemperatur oft schon nach 4—5 Stunden der Fall ist), wird der Kolbeninhalt erhitzt und 20 Minuten lang ohne Kühlung der entweichenden und die vorgelegte Säure durchströmenden Dämpfe im Sieden erhalten.

Der Apparat wird alsdann auseinander genommen und der Inhalt der Vorlage nach geschehener Abkühlung mit  $^1/_4$  Normalnatronlauge titriert.

Es ist nun unsere Aufgabe, zunächst den Genauigkeitsgrad der verwendeten Halbnormalschwefelsäure und sodann den Genauigkeitsgrad der Zink-Eisenmethode festzustellen.

# 1. Die Prüfung der Halbnormalschwefelsäure.

Die Halbnormalschwefelsäure soll in 20 ccm enthalten: 0.3993 g SO<sup>3</sup>, entsprechend 0.1401 g Stickstoff.

Unter Befolgung der bekannten "Sodamethode" (Einstellen der Säure auf eine Lösung von reinem kohlensauren Natron von bestimmtem Gehalt) wurde ein Vorrat von Halbnormalsäure bereitet und eine Prüfung dieser Säure wie folgt vorgenommen.

# a) Prüfung mittels Ammoniak.

 $20~\rm ccm$ der Säure wurden in eine gewogene Platinschale gegeben, mit verdünntem reinem Ammoniak alkalisch gemacht und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Salzrückstand wurde zuerst bei  $100~\rm ^{0}$ C., dann bei  $120-130~\rm ^{0}$ C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Es wurde erhalten:

0.6588 g Ammonsulfat, 0.6589 , ,

Mittel: 0.6589 g Ammonsulfat,

entsprechend 0.1400 g Stickstoff.

### b) Prüfung mittels Barytfällung.

20 ccm der Säure wurden in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden erhalten:

entsprechend 0.1403 g Stickstoff.

Die Untersuchung der Säure hat also ergeben, dass 20 ccm enthalten:

Mittel: 0.3995 g SO3,

entsprechend 0.1402 g Stickstoff im Mittel der Bestimmungen, während vorhanden sein sollen: 0.3993 g SO³, entsprechend 0.1401 g Stickstoff.

Der Genauigkeitsgrad der Halbnormalschwefelsäure ist mithin ein sehr grosser, und unter Verwendung dieser Säure wurden jetzt die folgenden Prüfungen ausgeführt.

# 2. Prüfung der Salpeter-Stickstoffbestimmung.

Ca. 20 g reines salpetersaures Natron wurden in einem Liter Wasser gelöst. 20 ccm der Lösung wurden in einer Platinschale abgedampft, schliesslich bei 110 bis 120 °C. getrocknet und gewogen.

Der Rückstand betrug:

Mittel: 0.4017 g salpetersaures Natron,

entsprechend 0.0663 g Stickstoff in 20 ccm, bezw. 0.0829 g Stickstoff in 25 ccm.

 $25~\mathrm{ccm}$  der Lösung wurden nach der oben beschriebenen Zink-Eisenmethode behandelt und ergaben:

Resultate der Einzelbestimmungen: g Stickstoff	Mittel sämtlicher Bestimmungen: g Stickstoff	Die $\pm$ Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittel beträgt: g Stickstoff
0.0834 0.0837 0.0827 0.0828 0.0837 0.0837 0.0839 0.0839 0.0839	0.0834	$\begin{array}{c} \pm \ 0 \\ + \ 0.0003 \\ - \ 0.0007 \\ - \ 0.0006 \\ + \ 0.0003 \\ + \ 0.0003 \\ + \ 0.0003 \\ - \ 0.0005 \\ - \ 0.0007 \\ \end{array}$

# b) Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen.

Zur Ermittelung des Stickstoffgehalts der Samenkörner und der Erntesubstanz bedienten wir uns der bewährten Kjeldahlschen Methode in folgender Ausführung:

1 g (bei sehr stickstoffarmer Substanz 2 g) der feingemahlenen Substanz wird in ein gut gekühltes, aus Kaliglas hergestelltes Kochfläschchen von 300 bis 350 ccm Rauminhalt gebracht und mit 2 Tropfen metallischem Quecksilber (ca. 0.6 g), 30 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure (welche pro Liter 20 g Baumöl enthält) und etwas Paraffin (zur Verhütung des Überschäumens) versetzt. Das Kochfläschchen legt man hierauf schräg in eine Eisenblechschale, welche mit Rose'scher Metalllegierung gefüllt ist, und lässt den Inhalt 6 Stunden lang Die erkaltete Flüssigkeit wird mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt, unter Nachspülen mit 150 bis 200 ccm destilliertem Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben von 3/4 1 Rauminhalt gebracht. Nach dem Erkalten fügt man 100 ccm Natronlauge (30 % NaOH), 20 ccm Schwefelkaliumlösung (5 % ) K2S) und einige Körnchen Zink (um ein Stossen der Flüssigkeit zu verhüten) hinzu, legt das Leitungsrohr (s. u.) und die mit 20 ccm Halbnormalschwefelsäure beschickte Vorlage an, erhitzt, hält 20 bis 25 Minuten lang im Sieden und titriert die Säure nach dem Erkalten mit Viertelnormalnatronlauge.

Es war nun zu prüfen, mit welcher Genauigkeit der beim Kochen mit Schwefelsäure in Ammoniak übergegangene Stickstoff bei oben beschriebenem "Destillationsverfahren" gewonnen und ermittelt wurde.

Wir führten zu diesem Zweck Stickstoffbestimmungen in den folgenden Ammoniaksalzlösungen aus.

#### 1. Ammonsulfat.

Ca. 20 g reines Ammonsulfat wurden in einem Liter Wasser gelöst. 20 ccm ergaben beim Abdampfen in einer Platinschale und beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  C.:

0.4000 g Ammonsulfat, 0.3993 , , , 0.3998 , ,

Mittel: 0.3997 g Ammonsulfat.

entsprechend 0.0849 g Stickstoff in 20 ccm, bezw. 0.1062 g Stickstoff in 25 ccm.

25 ccm der Lösung wurden in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht, mit ca. 300 ccm Wasser verdünnt, darauf mit ca. 30 ccm Natronlauge (s. o.) versetzt und in oben beschriebener Weise unter Vorlage von 20 ccm Halbnormalschwefelsäure "destilliert".

Im Mittel aus 9 Bestimmungen (s. u.) wurde erhalten:

0.1061 g Stickstoff,

während die oben angegebenen Eindampfbestimmungen 0.1062 g Stickstoff ergeben hatten.

#### 2. Chlorammonium.

Ca. 20 g reines Chlorammonium wurden in einem Liter Wasser gelöst. 20 ccm ergaben bei der Abdampfbestimmung:

0.3977 g Chlorammonium, 0.3960 ,, ,, 0.8969 ,,

Mittel: 0.3969 g Chlorammonium,

entsprechend 0.1042 g Stickstoff.

20 ccm ergaben bei der "Destillationsmethode" im Mittel aus 10 Bestimmungen (s. u.) 0.1043 g Stickstoff.

Von je 100 Teilen durch Abdampfbestimmung und Berechnung nach der chemischen Formel ermitteltem Stickstoff wurde durch die Destillationsmethode gefunden:

beim Ammonsulfat . . . 99.91 Teile, beim Chlorammonium . . 100.10 Teile.

Wie gross die Abweichungen der Einzelbestimmungen vom Mittel sind, ersieht man aus der folgenden Zusammenstellung:

25 ccm Ammon- sulfatlösung er- gaben: g Stickstoff	Die ± Abweichung vom Mittel (0.1061 g Stickstoff) be- trägt: g Stickstoff	20 ccm Chlor- ammoniumlösung ergaben: g Stickstoff	Die ± Abweichung vom Mittel (0.1048 g Stickstoff) be- trägt: g Stickstoff
•	•	•	-
0.1065	+0.0004	0.1044	+0.0001
0.1061	+ 0	0.1044	+0.0001
0.1063	$\pm 0.0002$	0.1037	-0.0006
0.1056	- 0.0005	0.1044	+0.0001
0.1065	+0.0004	0.1044	+0.0001
0.1061	<u>±</u> 0	0.1044	+0.0001
0.1058	-0.0003	0.1038	-0.0005
0.1061	<u>+</u> 0	0.1045	+0.0002
0.1061	± 0 ± 0	0.1047	+0.0004
	_	0.1040	- 0.0003

# c) Stickstoffbestimmung in Erdproben.

Die Bestimmung wurde unter Anwendung von 20 g Erde, 50 ccm Baumölschwefelsäure und Vorlage von 40 ccm Halbnormalschwefelsäure nach der unter b beschriebenen Kjeldahlschen Methode ausgeführt. Bestand die Erde aus humusarmem

Lehmboden, so wurde sie in lufttrockener Form verwandt, bestand sie dagegen aus humusreicherem Sandboden, so zogen wir es vor, sie in nicht völlig lufttrocknem Zustande zu verwenden.

Zahlreiche Vorversuche hatten dargethan, dass es selbst bei grösster Vorsicht nicht möglich war, einer völlig lufttrocknen Humussanderde eine Probe von 20 g zu entnehmen, in welcher das genaue Durchschnittsverhältnis von Sand und Humus vorhanden war. Selbst bei sorgfältigster Probenahme fand eine Entmischung statt, die zu erheblichen Differenzen führte, während Proben der schwach feuchten Erde befriedigend übereinstimmende Resultate ergaben.

Die folgende Tabelle zeigt eine Reihe von Ergebnissen.

20 g Sandboden ergaben: g Stickstoff	Die + Abweichung vom Mittel (0.0646 g Stickstoff) be- trug: g Stickstoff	20 g Humusboden ergaben: g Stickstoff	Die ± Abweichung vom Mittel (0.0897 g Stickstoff be- trug: g Stickstoff
o .	•	J	0
0.0651	+0.0005	0.0890	-0.0007
0.0644	-0.0002	0.0883	0.0014
0.0648	+0.0002	0.0897	<b>+ 0</b>
0.0643	- 0.0003	0.0900	$\pm 0.0003$
0.0643	0.0003	0 0900	$\pm 0.0003$
0.0651	+0.0005	0.0900	+0.0003
0.0644	- 0.0002	0.0902	+0.0005
0.0644	-0.0002	0.0900	+0.0003
0.0648	+0.0002	0.0902	+0.0005
0.0648	+0.0002	0.0897	+ 0
	1		<u> </u>

Mittel: 0.0646 g Stickstoff.

Mittel: 0.0897 g Stickstoff.

Man wird aus diesen Zahlen erkennen, dass die Abweichungen der Einzelergebnisse von dem aus 10 Bestimmungen berechneten Mittel sehr gering sind, und dass die Bestimmungen eine ungemein grosse, für unsere Zwecke vollkommen ausreichende Schärfe erlangen, wenn wir aus je 4 bis 5 bis 10 Einzelbestimmungen das Mittel berechnen. Nehmen wir den Inhalt eines Vegetationsgefässes zu 4 kg Erde an, so erhalten wir aus obigen Zahlen, wenn aus den ersten und den letzten 5 Bestimmungen je das Mittel berechnet wird, die folgenden Ergebnisse.

20 g Sandboden ergaben im Mittel von je 5 Be- stimmungen:	Daraus berechnet sich pro Gefäss mit 4 kg Sandboden:	Die Abweichung vom Gesamtmittel (12.93 g Stickstoff) beträgt:
g Stickstoff	g Stickstoff	g Stickstoff
0.0646	12.92	0.01
0.0647	12.94	0.01

20 g Humusboden er-	Daraus berechnet sich	Die Abweichung vom
gaben im Mittel von je	pro Gefäss mit 4 kg	Gesamtmittel (17.94 g
5 Bestimmungen:	Humusboden:	Stickstoff) beträgt:
g Stickstoff	g Stickstoff	g Stickstoff
0.0894	17.88	0.06
0.0900	18.00	+0.06

Es bleibt aber noch eine weitere Frage zu prüfen.

Bei den unten zu beschreibenden Versuchen haben wir es mit Bodenproben zu thun, die nicht vollkommen frei von Salpeter-Stickstoff sind. Der Gehalt an Salpeterstickstoff ist freilich nur gering, er hat im höchsten Fall 8.5 mg in 100 g Erde betragen. Immerhin aber ist es notwendig, zu prüfen, ob bei solchem Gehalt an Salpeterstickstoff die von uns angewendete Methode ein genaues Resultat giebt, oder ob es notwendig ist, die bekannte Jodlbaur'sche Methode zu benutzen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde in einer Erde, die in 100 g ca. 8 mg Salpeter-Stickstoff enthielt, nach den beiden genannten Methoden der Stickstoff bestimmt.

Wir erhielten das Folgende. 10 g Erde ergaben mg Stickstoff:

KJELDAHL'sche Methode	JODLBAUR'sche Methode
29.2	29.1
29.4	29.1
29.8	29.2
29.2	29.8
29.8	29.4
-	

Mittel: 29.5 mg Stickstoff. Mittel: 29.3 mg Stickstoff.

Sodann wurden Stickstoffbestimmungen in Erde ausgeführt, welcher auf je 100 g zugefügt waren: 8.5 mg, 17 mg und 25.5 mg Salpeter-Stickstoff.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt die folgende Tabelle.

In 10 g Erde waren Salpeter-Stickstoff enthalten:	10 g Erde enthielten an Gesamt-Stickstoff:	10 g Erde ergaben nach der KJELDAHL'schen Methode im Mittel aus 4 Bestimmun- gen an Gesamt-Stickstoff:
mg	$\mathbf{m}\mathbf{g}$	mg
0	17.50	17.50
0.85	18.35	18.18
1.70	19.20	19.09
2.55	20.05	19.89

Im Hinblick auf diese Ergebnisse und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass im höchsten Fall nur  $0.0085\,^\circ/_0$  Salpeter-Stickstoff in den zu untersuchenden Erden enthalten

waren, erwies sich die oben beschriebene Ausführung der KJELDAHLschen Methode als vollkommen brauchbar für den uns vorliegenden Zweck.

Nachdem wir somit den Nachweis erbracht haben, dass die oben beschriebene Methode der Stickstoffbestimmung ausreicht, um Stickstoffgewinne und Stickstoffverluste selbst von nur 0.1 g Stickstoff in 4 kg Erde mit Bestimmtheit festzustellen, wenden wir uns zu Angaben über die Ausführung der Versuche.

# III. Angaben über die Ausführung der Versuche.

# a) Die Vegetationsgefässe, deren Füllung und die Behandlung der Pflanzen.

Für die Vegetationsversuche verwendeten wir trichterförmige, aus Zinkblech gearbeitete Vegetationsgefässe von 25 cm oberem Durchmesser und 20 cm Höhe, welche in eisernen Ringen eines auf transportablem Wagen befindlichen eisernen Gestells ruhten. Die Wagen liefen auf Eisenschienen und konnten bei Sturm und Regen in eine Glashalle geschoben werden. Die Trichterform der Gefässe wurde gewählt, um ein Auswaschen der Erde zu ermöglichen.

Die Erden, welche zu den Versuchen dienten, bestanden aus:

- 1. einem sehr humusreichen, 0.4051  $^{\rm o}/_{\rm o}$  Stickstoff (auf Trockensubstanz bezogen) enthaltenden Gartenboden,
- 2. einem Lehmboden, welcher der Krume eines zwei Jahre hintereinander mit Erbsen bepflanzt gewesenen Feldes entnommen war und 0.0688 %, bezw. 0,0783 % Stickstoff enthielt.

Die Erden wurden durch ein Sieb von 3 mm Weite gebracht und in mittelfeuchtem Zustand verwendet.

In die Vegetationsgefässe wurde zunächst ein fein durchlöchertes rundes Blechscheibchen von 6 cm Durchmesser gelegt, auf dieses ca. 60 g glatte Kieselsteinchen von 5—8 mm Durchmesser geschichtet und dann die genau abgewogene, auf's sorgfältigste durchmischte Erde unter gelindem Andrücken eingefüllt. Es wurde Sorge dafür getragen, dass während des Füllens der Gefässe ein wägbarer Feuchtigkeitsverlust der Erde nicht stattfand, und mehrere Mittelproben derselben à 5 kg wurden genommen, um sowohl den vorhandenen Feuchtigkeits-

gehalt der Erden genau festzustellen, als auch das Material für die auszuführenden Stickstoffbestimmungen zu gewinnen.

Zur Einsaat diente ein sorgfältig ausgelesenes und genau gewogenes Saatgut, von welchem gleichzeitig eine grössere Probe zermahlen und zur Stickstoffbestimmung reserviert wurde.

Zum Begiessen wandten wir ein Wasser an, in welchem kein Stickstoff nachgewiesen werden konnte.

10 l desselben mit Schwefelsäure schwach angesäuert, lieferten einen Abdampfrückstand, der keine Ammoniakreaktion ergab, und ebenso konnte auch im Abdampfrückstand von 10 l ungesäuerten Wassers keine Spur von Salpetersäure nachgewiesen werden.

Die Wasserzufuhr wurde so reguliert, dass die Erde möglichst gleichmässig auf einem Feuchtigkeitsgrad erhalten wurde, wie er unserer Erfahrung gemäss der Entwicklung der Pflanzen am zuträglichsten war. Die Gefässe wurden täglich — oft zweibis dreimal — gewogen, um das Mass des Wasserverbrauchs zu kontrollieren.

Soweit die Witterung es irgend erlaubte, blieben die Gefässe im Freien stehen und wurden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Zur Stütze der rankenden Erbsen verwendeten wir Drahtgestelle, und gegen eine Beschädigung durch Insekten und Vögel wurden die Pflanzen sorgfältig geschützt, indem sie unter steter Aufsicht, täglicher genauer Prüfung standen und, soweit es sich als nöthig erwies, mit Drahtgitter umgeben wurden.

# b) Die Erntenahme und die Behandlung der Erntesubstanz.

Die Erntenahme der oberirdischen Substanz geschah in der Weise, dass die Pflanzen dicht über der Bodenoberfläche geschnitten, in Papierbeutel gesammelt und in den Trockenofen gebracht wurden. Die lufttrockene Substanz wurde darauf gewogen, zerschnitten, ein aliquoter Teil derselben zur Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt, dann gemahlen und zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes verwendet.

Um die Wurzelmasse zu gewinnen, brachten wir den Gesamtinhalt eines Vegetationsgefässes auf ein 3-mm-Sieb, welches in einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Porzellanschale stand. Unter behutsamem Auf- und Niederbewegen des Siebes und unter Zuhilfenahme eines Borstenpinsels gelang es ohne Schwierigkeit die Erde abzuschlämmen. Die in dem Sieb zurückbleiben-

den Wurzelfasern wurden von den gleichfalls zurückbleibenden Kieselsteinchen getrennt, getrocknet, gewogen, gemahlen und zur Stickstoffbestimmung verwendet.

Die abgeschlämmte Erde wurde im Wasserbade soweit getrocknet, dass nur noch ein mässiger Feuchtigkeitsgehalt verblieb, dann wurde sie sorgfältig gemischt, gewogen, in verschlossenen Flaschen bewahrt und zur Stickstoffbestimmung verwendet.

# IV. Die ausgeführten Versuche und deren Resultate.

# a) Versuche auf humusreichem Gartenboden.

### Versuchsreihe A.

Die Vegetationsgefässe wurden am 21. Juli mit je 4 kg Erde gefüllt und mit je 20 Erbsenkörnern, bezw. 0.5 g Senfsamen bepflanzt. Die Stickstoffdüngung wurde in Form von salpetersaurem Kalk gegeben und die Anordnung der Versuche war wie folgt:

Versuch 1 ohne Stickstoffdüngung, ohne Pflanzen, bestand aus	3 Pa	arallelversuchen
Versuch 2 ohne Stickstoffdüngung, mit Erbsen bepflanzt, bestand aus	4	27
Versuch 3 ohne Stickstoffdüngung, mit weissem	_	,
Senf bepflanzt, bestand aus	3	n
Pflanzen, bestand aus	3	"
Versuch 5 mit 2 g Stickstoff gedüngt, mit Erbsen		
bepflanzt, bestand aus	4	"
Senf bepflanzt, bestand aus	3	n
zusammen:	20 Pa	rallelversuche.

Die Stickstoffdüngung wurde in 4 Portionen à 0.5 g gegeben. 50 ccm einer auf genau 1 % Stickstoff eingestellten Lösung von salpetersaurem Kalk wurden mit je 1/4 l Wasser verdünnt und auf die Oberfläche der Erde gegossen. Die erste Düngung erfolgte bei der Einsaat, die übrigen wurden in Zwischenräumen von 5-7 Tagen gegeben. Ausserdem wurde bei sämtlichen Versuchen viermal von 5 zu 5 Tagen mit je 0.5 g Phosphorsäure und 0.4 g Kali gedüngt.

Bei den Versuchen 1 und 4 wurde die Erde auf einem den übrigen Versuchen entsprechenden Feuchtigkeitsgehalt mit möglichster Konstanz zu erhalten gesucht. Die Oberfläche der Erde wurde bei allen Gefässen öfters und gleichmässig gelockert.

Die Senfpflanzen wurden geschnitten, nachdem die produktive Thätigkeit derselben infolge von Stickstoffhunger aufgehört hatte und nur noch eine Stoffwanderung von den älteren (schon gelb gewordenen) Blättern aus in die neu gebildeten Organe zu verfolgen war. Der Zeitpunkt dieser "Reife" fiel bei den ungedüngten Pflanzen auf den 17. August, bei den gedüngten auf den 30. August. Bei den Erbsen trat kein Stickstoffhunger ein; sie wurden am 15. Oktober, nachdem keine Blüten mehr zur Entwicklung kamen, geerntet.

Unmittelbar vor der Erntenahme wurde jedes Gefäss mit je 5 l Wasser ausgewaschen, indem in Pausen von 15 zu 15 Minuten je ½ l Wasser aufgegossen und die abtropfende Flüssigkeit in untergestellten tarierten Flaschen aufgefangen wurde. Die Filtrate wurden auf genau 5 l eingestellt und in je 250 ccm derselben der Salpeter-Stickstoff (Ammoniak-Stickstoff war in keinem der Fälle nachweisbar) bestimmt.

Die Ergebnisse der Versuche finden sich in den hier folgenden Tabellen 1-7 zusammengestellt.

Zu denselben ist zu bemerken, dass wir die betreffenden Mittelzahlen stets aus den ursprünglich erhaltenen, nicht abgerundeten Einzelergebnissen berechnet haben, während die Zusammenstellung der Einzelergebnisse die auf die vierte Decimale abgerundeten Zahlen enthält.

Tabelle 1.
Stickstoffbestimmung in der zu den Versuchen verwendeten Erde.

Probe	20 g Erde ergaben g Stickstoff		Jedes Vegetations- gefäss enthielt 4 kg Erde oder, dem Feuchtigkeits- gehalt der Unter-		
No.	bei den Einzelversuchen	im Mittel	suchungsprobe ent- sprechend, die folgende Menge g	pro Gefäss	
2	0.0651-0.0655-0.0658-0.0649 0.0613-0.0616-0.0609-0.0616 0.0658-0.0651-0.0651-0.0658	0.0614	4087 4331 4048	13.324 Mittel 13.286 13.247 13.286	

Tabelle 2. Stickstoffbestimmung im Saatgut.

1 g Subst g Stic Erbsen- körner	anz ergab ekstoff Senf- körner	Ver- such No.	Saatgut pro Gefäss. Erbsen g	Stickstoff im Saatgut pro Gefäss g	g
0.0315 0.0322 0.0322 0.0320 0.0320	0.0459 0.0459 0.0459 0.0462 0.0462 0.0466	2 { a b c d } a b c d d	8.1705 8.3735 8.1925 8.1505 7.9390 8.0590 7.8620 8.0085	0.261 0.268 0.262 0.261 0.254 0.258 0.252 0.256	Mittel 0.263.  Mittel 0.255.  Vom Senfsamen waren überall 0.5 g verwendet worden, also betrug der Stickstoff im Sastgut bei den mit Senfausgeführten Versuchen 0.023.

Tabelle 3.
Bestimmung des beim Abschluss der Vegetationsversuche im Boden enthaltenen Salpeter-Stickstoffs.

Ver-	Kultur- pflanzen	Salpeter-Stick- stoff pro Gefäss gegeben	250 ccm Filtrat ergaben Salpeter-Stickstoff		Daraus berechnet sich, dass 5 l Filtrat ent- hielten, bezw. pro Vege- tationsgefäss Salpeter- Sticksoff vorhanden war		
No.	phanzen		bei den Einzelversuchen	im Mittel	bei den Einzel- versuchen	im Mittel	
		g	g	g	g	<u>g</u>	
$1 \begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases}$	un- bepflanzt	0	0.0123—0.0123 0.0163—0.0165 0.0168—0.0168	0.0123 0.0164 0.0168	0.245 0.328 0.336	0.303	
$2\begin{cases} a \\ b \\ c \\ d \end{cases}$	Erbsen	0	0 0 0				
$3 \begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases}$	Senf	0	0 0 0				
$4 \begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{cases}$	un- bepflanzt	2	0.1121—0.1121—0.1128 0.1086—0.1093—0.1086 0.0991—0.0988—0.0988	0.1088 0.0989	2.245 2.175 1.976	2.132	
$5 \begin{cases} a \\ b \\ c \\ d \end{cases}$	Erbsen	2	0.0287—0.0287 0.0119—0.0119	0.0212 0.0287 0.0119 0.0091	0.424 0.574 0.238 0.182	0.355	
$6 \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{array} \right $	Senf	2	0 0	0.0301	3.10 <b>2</b>		

Tabelle 4.

Bestimmung des beim Abschluss der Vegetationsversuche im Boden enthaltenen organischen Stickstoffs.

Versuch No.	Kulturpflanzen	Stickstoff pro	20 g Erde ergaben Stickstoff			Dara recht g Stiel	aus be- net sich kstoff pro efäss
Versu	Kultur	Salpeter-Stickstoff Gefäss gegeber	in den Einzelbe- stimmungen	im Mittel	Erde im Vegetations- gefäss	Einzel- ver- snche	im Mittel der Einzel- versuche
		g	g	g	g	g	g
$1 \begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{cases}$	unbe- pflanzt	0	0.0606—0.0609—0.0606—0.0602 0.0578—0.0581—0.0581—0.0581 0.0578—0.0578—0.0581—0.0581	0.0580	4177 4382 4393	12.712	
$2 \begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{cases}$	Erbsen	0	0.0623—0.0634—0.0623—0.0630 0.0606—0.0599—0.0606—0.0606 0.0655—0.0648—0.0655—0.0662 0.0634—0.0637—0.0637—0.0630	0.0604 0.0655	4003 4197 3952 3982	12.669 12.932	12.699
$3$ $\begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases}$	Senf	0	0.0665 - 0.0665 - 0.0662 - 0.0665 $0.0701 - 0.0701 - 0.0701 - 0.0690$ $0.0651 - 0.0644 - 0.0648 - 0.0643$ $0.0643 - 0.0651 - 0.0644 - 0.0644$ $0.0648 - 0.0648$	0.0698	3785 3710 3987	12.571 12.939 12.880	12.797
$4 \begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{cases}$	unbe- pflanzt	2	0.0620—0.0620—0.0620—0.0609 0.0616—0.0613—0.0620—0.0618 0.0622—0.0623—0.0616—0.0616	0.0616	4140 4205 4199		12.902
$5 \begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{cases}$	Erbsen	2	0.0651—0.0651—0.0644—0.0658 0.0678—0.0679—0.0669—0.0679 0.0648—0.0655—0.0658—0.0658 0.0686—0.0686—0.0683—0.0688	0.0676 0.0655	1	12.902 12.918 13.214 13.137	<b>13.04</b> 3
$6 \begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{cases}$	Senf		0.0641—0.0651—0.0655 0.0625—0.0623—0.0623—0.0622 0.0627—0.0630—0.0625—0.0623	0.0623	4061 4118 4063	12.827	12.905

Ertrag an oberirdischer Substanz und Stickstoffgehalt derselben. Tabelle 5.

6 \{ b c	5 b a	3 b	2 b c d	Versuch No.
Senf	Erbsen	Senf	Erbsen	Kultur- pflanzen
100	29	0	0	Salpeter-Stickstoff pro Gefäss gegeben
75.5 79.9 73.3	136.1 134.4 136.6 131.6	111	73.5 90.2 115.0 101.2	Ertra oberin Subs luft- trocken
67.4 71.2 64.4	118.3 120.0 120.7 117.4	8.9.8 8.66 8.66	65.9 80.5 101.9 89.7	Ertrag an oberirdischer Substanz Strocken ken   trocken
0.0238 0.0238 0.0238	0.0252 0.0252 0.0249 0.0252	0.0203 0.0161 0.0203	0.0252 0.0266 0.0252 0.0266	1 g luft- trockener Substanz ergab Stick- stoff
2.38 2.38	2.52 2.52 2.49 2.52	2.03 1.61 2.03	2.52 2.66 2.58 2.66	Stickstoff in der luft-trockenen Substanz
92.38 92.80 92.38	91.87 92.29 91.70 91.13	92.20 91.63 91.75	92.20 92.49 91.68 91.53	Gehalt der lufttrocknen Substanz an Trockensub- stanz
2.58 2.58	2.74 2.73 2.79 2.77	2.20 1.76 2.21	2.73 2.88 2.75 2.90	Stickstoff in der Trockensubstanz
1.739 1.823 1.662	3.241 3.276 3.283 3.252	0.189 0.169 0.181	1.799 2.318 2.802 2.601	l <del>ed</del>
1.741	3.263	0.180	2.380	Stickstoff in der oberirdischen Erntesubstanz pro Gefäss pro Gefäss der ver- suche g Einzel- g g g

Tabelle 6.
Ertrag an Wurzelsubstanz und Stickstoffgehalt derselben.

Versuch	Kulturpflanzen	Salpeter-Stickstoff pro Gefäss gegeben	8 3	1 g lufttrock Substanz er Stickstoff in	ff in der luft- nen Substanz	In der lufttrockenen Substanz waren ent- halten: Trockensubstanz	Stickstoff in der Trocken- substanz	der W subs pro (	toff in Yurzel- stanz Jefäss im Mittel	
	Kulto	Salpeter Gefä		in den Einzel- be- stimmungen	im Mittel	Stickstoff i	In der lui Substanz halten: Troc	Stickstoff	zel- ver- such	der Einzel- ver- suche
$2$ $\begin{cases} a \\ b \\ c \\ d \end{cases}$	Erbsen	0	10.4 14.5 23.5 36.1	0.0259—0.0259 0.0277—0.0259 0.0186—0.0203 0.0145—0.0168	0.0268 0.0195 0.0157	2.59 2.68 1.95 1.57	92.65 94.50 96.15	2.81 2.89 2.06 1.63	0.588	0.446
$3 \begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases}$	Senf	0	7.6 4.4 4.1	$egin{array}{c} 0.0137 0.0130 \ 0.0137 0.0144 \ 0.0151 0.0144 \end{array}$	0.0141	1.34 1.41 1.48	93.03	1.43 1.52 1.60	0.108 0.067 0.066	0.080
$5 \begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{cases}$	Erbsen	2	23.6 20.3 20.2 18.9	0.0221—0.0224 0.0229—0.0229 0.0231—0.0228 0.0217—0.0215	$0.0229 \\ 0.0230$	2.23 2.29 2.30 2.16	92.65 92.55	2.38 2.47 2.48 2.33	0.562 0.501 0.501 0.440	0 501
$6 {\mathbf{a} \atop \mathbf{b} \atop \mathbf{c}}$	Senf	2	31.3 23.8 15.5		0.0119 0.0130 0.0152	1.19 1.30 1.52	95.03 93.88	1.25 1.38 1.64	0.391 0.328 0.254	0.324

Tabelle 7.
Stickstoffbilanz
berechnet aus den Mittelergebnissen der Tabellen 1—6.

No.	zen	s	ticksto	ff gege	ben	St	ten	ewinn Ver-			
Versuch N	Kulturpflanzen	in der Dün- gung	im Saat- gut	in der Erde vor- handen ge- wesen	in Summa	im Bo- den- aus- zug	in der Erde	in der ober- irdi- schen Ernte	in der Wur- zel- sub- stanz	in Summa	Stickstoffge (+) oder lust (-
		g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1	unbe-										
•	pflanzt	0	_	13.286	13.286	0.303	12.694	_	_	12.997	-0.289
2	Erbsen	0	0.263	13.286	13.549	0	12.699	2.3800	0.446	15.525	+1.976
3	Senf	0	0.023	13.286	13.309	0	12.797	0.1800	0.080	13.057	- 0.252
4	unbe-	1				1					
	pflanzt				15.286		12.902		—	15.034	-0.252
5	Erbsen		0.255			0.355	13.043			17.162	+1.621
6	Senf	2	0 023	13.286	15.309	0	12.905	1.7410	0.324	14.970	-0.339

Die Tabellen zeigen, dass die erhaltenen Zahlen sehr genau sind und dass die Versuche sehr klare Ergebnisse geliefert haben. Ein handgreiflicherer Nachweis für den generellen Unterschied zwischen der Stickstoffernährung der Erbsen und derjenigen des Senfes, als die Tabellen 5 und 7 ihn bieten, ist wohl kaum zu erbringen.

Schon während der ersten Entwicklung der Pflanzen trat der Unterschied deutlich vor Augen. Die Senfpflanzen gingen normal auf, die Keimpflänzchen standen frisch und grün, allein sie hörten auf dem ungedüngten Boden bald auf zu wachsen. Als sie 8—10 Tage alt waren, fingen sie an zu kümmern, es zeigten sich die Symptome des Stickstoffhungers, die Blätter wurden gelb und eine eigentliche Produktion fand nicht mehr statt.

Ein ganz anderes Bild dagegen zeigten die Erbsen. Auch hier waren bei Versuch 2 (ohne Stickstoffdüngung) die Erscheinungen eines Stickstoffmangels bemerkbar, aber sie verloren sich nach kurzer Zeit. Die gelbliche Färbung der Blätter verwandelte sich, nachdem sie etwa 8 Tage lang angehalten hatte, fast plötzlich in dunkleres Grün, die Pflanzen machten den Eindruck, als hätte sich ihnen plötzlich eine Stickstoffquelle aufgethan von unbeschränkter Fülle. Die Blätter wurden fleischig, die Stengel schwollen an, eine neue lebhafte Pflanzenentwicklung begann, die frei von jeder Störung blieb.

Die Tabelle 5 zeigt uns das Endresultat. Nur 8.8 g oberirdischer Erntesubstanz mit nur 0.18 g Stickstoff hat der Senf auf dem nicht mit Stickstoff gedüngten Boden produzieren können, während die Erbsen unter genau den gleichen Verhältnissen nicht weniger als 84.5 g Erntemasse mit 2.38 g Stickstoff produziert haben, und aus den Versuchen 5 und 6 ersehen wir, dass eine Düngung von 2 g Salpeter-Stickstoff den Ertrag der Senfpflanzen von 8.8 g auf 67.7 g, bezw. den Stickstoffertrag von 0.18 g auf 1.74 g gesteigert hat, während die gleiche Stickstoffdüngung die Produktion von Erbsensubstanz nicht in dem gleichen Verhältnis zu fördern vermochte. Gegen 84.5 g Erntemasse mit 2.38 g Stickstoff bei ungedüngt, wurde bei Stickstoffdüngung 119.1 g Erntemasse mit 3.26 g Stickstoff erhalten.

Die Tabelle 7 vervollständigt dieses Bild in scharf markierter Weise.

Wir ersehen aus derselben das Folgende:

1. Bei den mit unbewachsen gebliebenem Boden ausgeführten Versuchen (1 und 4) war (incl. Düngung) im Mittel vorhanden:

bei Beginn der Versuche . . . . 14.286 g Stickstoff, nach Abschluss der Versuche . . . 14.016 " " " mithin war ein Verlust von . . . 0.270 g Stickstoff eingetreten.

2. Bei den mit Senf ausgeführten Versuchen (3 und 6) war (incl. Düngung, Saatgut und Pflanzen) im Mittel vorhanden:

bei Beginn der Versuche . . . . 14.309 g Stickstoff, nach Abschluss der Versuche . . . 14.014 " " " mithin war ein Verlust von . . . 0.295 g Stickstoff eingetreten.

3. Bei den mit Erbsen ausgeführten Versuchen (2 und 5) war (incl. Düngung, Saatgut und Pflanzen) im Mittel vorhanden:

bei Beginn der Versuche . . . 14.545 g Stickstoff, nach Abschluss der Versuche . . . 16.344 " " " mithin war ein Gewinn von . . . 1.799 g Stickstoff

eingetreten.

Hieraus geht mit einer Genauigkeit, wie sie nur durch sehr vollkommene Ausbildung der analytischen Methoden, durch eine sehr sorgfältige Ausführung der Analysen und durch teilweisen algebraischen Ausgleich der Fehler der Parallelversuche erzielt werden konnte, hervor, dass der Senf ganz und gar auf den Stickstoff des Bodens angewiesen ist. Hat er den löslichen Bodenstickstoff verzehrt, so hungert er, und keine andere Quelle thut sich ihm auf. Die Erbsen verhalten sich zunächst genau so wie der Senf; sie nehmen den löslichen Stickstoff des Bodens auf. Ist dieser verbraucht, so zeigt sich auch bei ihnen der Stickstoffhunger. Dieser Hunger aber geht vorüber; "Knöllchenbakterien" treten mit der an Stickstoffmangel leidenden Erbsenpflanze in eine enge Lebensgemeinschaft und infolge dieser "Symbiose" wird die Erbse mit atmosphärischem Stickstoff ernährt. Die Erbsenkultur bringt Stickstoffgewinn; bei der Senfkultur dagegen geht die Stickstoffbilanz auf in Null.

So hat unsere Versuchsreihe A es ergeben. Wir wenden uns jetzt zur Versuchsreihe B.

#### Versuchsreihe B.

Diese Versuchsreihe wurde in genau der gleichen Weise ausgeführt, wie die soeben besprochene Reihe A. Der einzige Unterschied bestand darin, dass anstatt der humusreichen Gartenerde ein Lehmboden verwendet wurde, ein Boden, den wir der Krume eines Feldes entnommen hatten, welches zwei Jahre hintereinander Erbsen getragen hatte, nach der von Liebscheb aufgestellten "Hypothese" also besonders geeignet sein musste, "den Senf zu reichlicher Stickstoffsammlung" anzuregen.

Indem wir auf die oben bei Beschreibung der Reihe A gegebenen Notizen verweisen, die auch für diese Reihe gelten, bleibt hier nur noch zu erwähnen, dass das Füllen der Gefässe und die Einsaat von Senf und Erbsen am 17. Juli erfolgte und dass der ungedüngte Senf am 14. August, der gedüngte am 30. August und die Erbsen am 31. Oktober geschnitten wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche lassen wir in den Tabellen 8—14 hier folgen, für welche bezüglich der Berechnung der Mittelzahlen das für die Tabellen 1—7 Gesagte gilt.

Tabelle 8.
Stickstoffbestimmung in der zu den Versuchen verwendeten Erde.

Probe No.	20 g Erde ergaben Stickstoff	sgetationsgeffiss enthielt oder, dem Feuchtigkeits- Untersuchungsprobe ent- nd, die folgende Menge	Daraus berechnet	
	bei den Einzelversuchen	im Mittel	Jedes Vo 4 kg Erde gehaltder sprechen	sich Stickstoff pro Gefäss
	g	g	g	g
្ន <sub>ព</sub> ្រឹ	0.0156—0.0154—0.0151—0.0154—0.0154 0.0151—0.0154—0.0154—0.0151	0.0153	3963.8	3.038 Mittel
Senf-	0.01610.01610.01590.0154	0.0159	3972.6	3.156 3.106
* ( <sub>3</sub>	0.0154 - 0.0159 - 0.0159 - 0.0158	0.0158	3965.8	3.123
ដូទី (1	0.01350.01440.01400.0140	0.0140	4093.0	2.858) Mittel
resuch versuch 52	0.0135 - 0.0135 - 0.0140 - 0.0133	0.0136	4077.0	2.768) 2.813

Tabelle 9. Stickstoffbestimmung im Saatgut.

-			Saatgut pro Gefäss Erbsen	Stickstoff im Saatgut pro Gefäss g	g
0.0315 0.0322 0.0322 0.0320 0.0320 0.0320	0.0459 0.0459 0.0462 0.0462 0.0462 0.0466	2	8.1587 7.4500 8.3540 8.1620 8.0940 7.9685 8.5020 7.5270	0.261 0.270 0.267 0.261 0.259 0.255 0.272 0.273	Mittel 0.265.  Mittel 0.265.  Vom Senfsamen waren überall 0.5 g verwendet worden, also betrug der Stickstoff im Saatgut bei den mit Senf ausgeführten Versuchen 0.023.

Tabelle 10.

Bestimmung des beim Abschluss der Vegetationsversuche im Boden enthaltenen Salpeter-Stickstoffs.

such l		Kultur- pflanzen	peter-Stick- Î pro Gefäss gegeben	250 ccm Filtrat erga Salpeter-Stickstoff		Daraus berechnet sic dass 5 l Filtrat ent hielten, bezw. pro Veg tationsgefäss Salpete Stickstoff vorhander war			
		pnanzen	Salpeter- stoff pro gegeb	bei den Einzelversuchen	im bei den Einzel- Versuche		im Mittel		
			g	g	g	g	g		
1	a b c a	un- bepflanzt	0	0.0032 0.0042 0.0039 0.0042 0.0046	0.0032 0.0040 0.0044	0.063 0.081 0.088	0.077		
<b>2</b>	b c d	Erbsen	0	0 0 0					
3	a b c	Senf	0	0 0	0.1070	0.105			
4	a. b c	un- bepflanzt	2	0.1051—0.1051—0.1058 0.1005—0.1012—0.1012 0.0967—0.0967—0.0970	0.1010 0.0968	2.105 2.018 1.934 0.158	2.019		
5	a. c	Erbsen	2	0 0081—0.0077 0 0 0.0039—0.0046	0.0079 0 0 0.0042	0.158 0 0 0.084	0.061		
6 {	a. b c	Senf	2	0 0 0 0		3.301			

Tabelle 11.

Bestimmung des beim Abschluss der Vegetationsversuche im Boden enthaltenen organischen Stickstoffs.

Ver	.   #	Salpeter-Stickstoff pro Gefäss gegeben	20 g Erde ergaben Sticksto	im Vegetations- gefäss	rechn g Sti	us be- et sich ckstoff Jefäss	
No	Kultur		in den Einzelbestimmungen	im Mittel	Erde im	Einzel- ver- such	im Mittel der Einzel- ver- suche
	<del></del>	g	g	g	g	g	g
1 { 1 { 1 } 0	unbe- pflanzt	0	0.0144—0.0144—0.0138—0.0137 0.0135—0.0133—0.0140—0.0142 0.0133—0.0133—0.0133—0.0133	0.0138	4223 4216 4255	2.963 2.899 2.829	2.897
2 { i	Erbsen	0	0.0144— $0.0140$ — $0.0144$ — $0.0147$ $0.0144$ — $0.0142$ — $0.0142$ — $0.0147$ $0.0144$ — $0.0145$ — $0.0147$ — $0.0149$ $0.0151$ — $0.0140$ — $0.0152$ — $0.0149$	0.0144 0.0146	4267.5 4219 4175 4250	3.062 3.027 3.054 3.146	3.072
3 { i	Senf	ı	0.0144—0.0144—0.0140—0.0144 0.0147—0.0147—0.0147—0.0147 0.0156—0.0156—0.0156—0.0152	0 0147	4127 4169 4010	2.947 3.064 3.109	3.040
4 { h	unbe-	2	0.0133—0.0133—0.0133—0.0135 0.0144—0.0140—0.0137—0.0140 0.0130—0.0137—0.0140—0.0137	0.0140	4224 4266 4232	2.811 2.986 2.873	2.890
5 { a k c c d	Erbsen	2	0.0151 - 0.0151 - 0.0147 - 0.0151 $0.0151 - 0.0151 - 0.0151 - 0.0154$ $0.0156 - 0.0154 - 0.0147 - 0.0156$ $0.0149 - 0.0149 - 0.0144 - 0.0138$	0.0152 0.0153	4195 4171 4192 4222	3.142 3.161 3.213 3.059	3.144
6 { h		2	0.0156—0.0156—0.0154—0.0158 0.0158—0.0165—0.0158—0.0154 0.0161—0.0161—0.0161—0.0165	0.0159	4105 4043 3919	3.197 3.205 3.175	3.192

Tabelle 12. Ertrag an oberirdischer Substanz und Stickstoffgehalt derselben.

Stickstoff in der oberirdischen Erntesubstanz pro Gefüss	Einzel- im Mittel der ver- Einzel- such versuche	රුග		2.517		0.033			3.500	_		1.550	_
Sticksto oberir Erntes	Einzel- ver- such	80	2.559	2.537	<b>10.40</b>	0.034	0.034	3.558	3.361	3.541	1.542	1.719	
Stickstoff in der	Trocken- substanz	0/0	2.58	2.74 2.74	9.30	2.26 2.12	2.11	2.78	2.75	2.81	2.72	2.86 2.45	9 F: -13
Gehalt der lufttrocknen Substanz	an Trocken- substanz	%	92.20	91.90	60.16	8.6 8.6	00.06	92.00	91.63	92.03	92.78	92.25 92.05	90.00
Stickstoff in der	Substanz	0/0	2.38	2.52 2.52 2.52	2.00	2.03	1.90	2.56	2.53 2.53	2.59	2.52	2.63 2.63	6.40
1 g luft- trockner Substanz	ergab Stickstoff	80	0.0238	0.0252	0.0200	0.0203	0.0190	0.0256	0.0252	0.0259	0.0252	0.0263	0.0440
ıg an lischer ıtanz	trocken	ಹ	99.2	92.6	99.0 9	 	1.6	128.0	122.2	126.0	56.7	60.3	00.0
Ertre oberire Subs	Ertrag an oberirdischer Substanz luft- trocken		112.0	104.9	20.0		1	144.1	137.9	141.4	64.3	68.3	0.4.0
Stickstoff negeben	\$40		0		<u> </u>	>		63			01		
Kultur-			Erbsen		Senf			Erbsen			Senf		
Ver-	No.		8.	2 0 0	<b>5</b>	8 4	<u> </u>	8,	5 c	P	8	9 { p	မ ၂

Tabelle 13.
Ertrag an Wurzelsubstanz und Stickstoffgehalt derselben.

Ver- such No.	Kulturpflanzen	Salpeter-Stickstoff pro Gefäss gegeben	rtrag an Wurzel- Frockensubstanz	Republication of the second of		Stickstoff in der luft- trocknen Substanz	In der lufttrocknen Substanz waren ent- alten Trockensubstanz	Stickstoff in der Trocken- substanz	der V	toff in Vurzel- stanz Gefäss im Mittel der Einzel-	
				be- stimmungen	Mittel	SZ	l d		such	ver- suche	
		g	g	24444		0/0	°/ <sub>0</sub>	υ/ <sub>0</sub>	g	g	
$2$ $\begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{cases}$	Erbsen	0	10.7 13.2 11.3 12.6	0.0205—0.0203 Best 0.0203—0.0203 0.0189—0.0203	immun <sub>i</sub> 0.0203	y ver	unglück	t.		0.248	
$3 \begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases}$	Senf	0	1.5 1.4 2.2	$0.0168 \\ 0.0182 \\ 0.0138 - 0.0119$		1.68 1.82 1.29	94.90	1.82 1.97 1.36	0.027 0.028 0.030	0.028	
$5 \begin{cases} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{cases}$	Erbsen	2	15.8 16.4 14.2 19.1	0.0184 - 0.0189	0.0202 0.0226 0.0187	2.10 2.02 2.26 1.87	93.70 92.70	2.26 2.16 2.44 2.00	0.357 0.354 0.346 0.382	0.360	
$6 {\mathbf{a} \atop \mathbf{b} \atop \mathbf{c}}$	Senf	2	14. <b>5</b> 18.3 20.6	0.0140—0.0133 0.0126—0.0126 0.0114—0.0126	0.0126	1.37 1.26 1.20	93 60 95.15 95.65	1.46 1.32 1.25	0.212 0.242 0.258	0.237	

Tabelle 14.
Stickstoffbilanz
berechnet aus den Mittelergebnissen der Tabellen 8-13.

Versuch No.	Kulturpflanzen	s	ticksto	off gege	ben	St	winn Ver-						
		in der Dün- gung	im Saat- gut	in der Erde vor- handen ge- wesen	in Summa	im Bo- den- aus- zug	in der Erde	in der ober- irdi- schen Ernte	in der Wur- zel- sub- stanz	in Summa	Stickstoffgewinn (+) oder Verlust (-)		
_		g	g	g	g	g	g	g	g	g	g		
1	unbe-												
	pflanzt	0		3.106	3.106	0.077	2.897			2.974	-0.132		
2	Erbsen		0.265		3.078	0	3.072	2.517	0.248		+2.759		
3	Senf	0	0.023	3.106	3.129	0	3.040	0.033	0.028	3.101	<u> </u>		
4	unbe-	1				l			ì		l		
	pflanzt	2		3.106	5.106	2.019	2.890		—	4.909	<u> —</u> 0.197		
5	Erbsen	2	0.265			0.061	3.144	3.500	0.360	7.065	+1.987		
6	Senf	2	0.023	3.106	5.129	0	3.192	1.550	0.237	4.979	-0.150		

Betrachten wir diese Tabellen, so finden wir, dass die Ergebnisse der vorliegenden Versuchsreihe sich genau decken mit den bei der Reihe A erhaltenen. Der Senf hat es, wie man aus der Tabelle 12 ersieht, auf dem stickstoffarmen Lehmboden zu einer Produktion von nur 1.5 g oberirdischer Substanz mit nur 0.033 g Stickstoff gebracht und erst die Düngung von 2 g Salpeter-Stickstoff hat eine Erntesubstanz von 58 g mit 1.55 g Stickstoff produziert, während die Erbsen ohne Stickstoffdüngung 93 g Erntemasse mit 2.517 g Stickstoff und bei Düngung von 2 g Salpeter-Stickstoff eine Erntemasse von 125 g mit 3.500 g Stickstoff erbracht haben.

Aus der Tabelle 14 ersieht man ferner das Folgende:

1. Bei den mit unbewachsen gebliebenem Boden ausgeführten Versuchen (1 und 4) war (inkl. Düngung) im Mittel vorhanden:

bei Beginn der Versuche . . . 4.106 g Stickstoff, nach Abschluss der Versuche . . . 3.942 , , , mithin war ein Verlust von . . . 0.164 g Stickstoff

eingetreten.

2. Bei den mit Senf ausgeführten Versuchen (3 und 6) war (inkl. Düngung, Saatgut und Pflanzen) im Mittel vorhanden:

bei Beginn der Versuche . . . . 4.129 g Stickstoff, nach Abschluss der Versuche . . . 4.040 " " mithin war ein Verlust von . . . 0.089 g Stickstoff eingetreten.

3. Bei den mit Erbsen ausgeführten Versuchen (2 und 5) war (inkl. Düngung, Saatgut und Pflanzen) im Mittel vorhanden:

bei Beginn der Versuche . . . 4.078 g Stickstoff, nach Abschluss der Versuche . . . 6.451 " "
mithin war ein Gewinn von . . . 2.373 g Stickstoff

eingetreten.

Diese Zahlen sind so scharf und so genau, wie die der Reihe A., und die Ergebnisse stimmen auf das schlagendste mit den oben mitgeteilten überein.

Der Senf hat sich auf dem Lehmboden, und zwar auf dem mit Erbsenbakterien angereicherten Lehmboden, als eine Pflanze erwiesen, die bezüglich ihrer Stickstoffernährung in scharfem Gegensatz zur Erbse steht. Der Senf ist unter den gegebenen Versuchsverhältnissen absolut unfähig gewesen, stickstoffbereichernd zu wirken.

Wir stehen damit am Schluss unserer Mitteilungen und haben jetzt die Endergebnisse unserer Forschungen kurz zusammenzustellen.

## V. Die Endergebnisse der Versuche.

- 1. Die Erbsen haben auf humusreicher Gartenerde sowohl als auch auf stickstoffarmem Lehmboden schon ohne Stickstoffdüngung es zu einer sehr üppigen Entwicklung gebracht. Der nach Verbrauch des löslichen Bodenstickstoffs bei den Pflanzen bemerkbare Stickstoffhunger erwies sich als ein vorübergehender. Die Erbsen entwickelten sich auf Kosten des durch "Knöllchenbakterien" ihnen vermittelten atmosphärischen Stickstoffs so üppig, dass sie auf dem Humusboden einen Gewinn von 1.799 g, auf dem Lehmboden einen Gewinn von 2.373 g Stickstoff pro Vegetationsgefäss mit 4 kg Erde erbrachten.
- 2. Der weisse Senf hat auf humusreicher Gartenerde sowohl als auch auf einem mit Erbsenbakterien angereicherten Lehmboden es zu einer nur sehr kümmerlichen Entwicklung gebracht, sobald eine Sticktoffdüngung ausgeschlossen war. Erst unter Mithülfe einer Stickstoffdüngung war er imstande, sich üppig zu entwickeln.

Ein Stickstoffgewinn aber ist bei keinem der Versuche eingetreten; weder die Stickstoffdüngung, noch die Erbsenbakterien, noch beide sind imstande gewesen, einen Stickstoffgewinn bei den Senfkulturen zu bewirken.

Während die Stickstoffbilanz im Mittel aller Versuche bei den Erbsenkulturen einen Gewinn von 2.086 g Stickstoff pro Gefäss ergeben hat, berechnet sich bei den Senfkulturen ein Verlust von 0.192 g Stickstoff und bei den mit unbewachsenem Boden ausgeführten Versuchen gleichfalls ein Verlust von 0.217 g Stickstoff pro Gefäss.

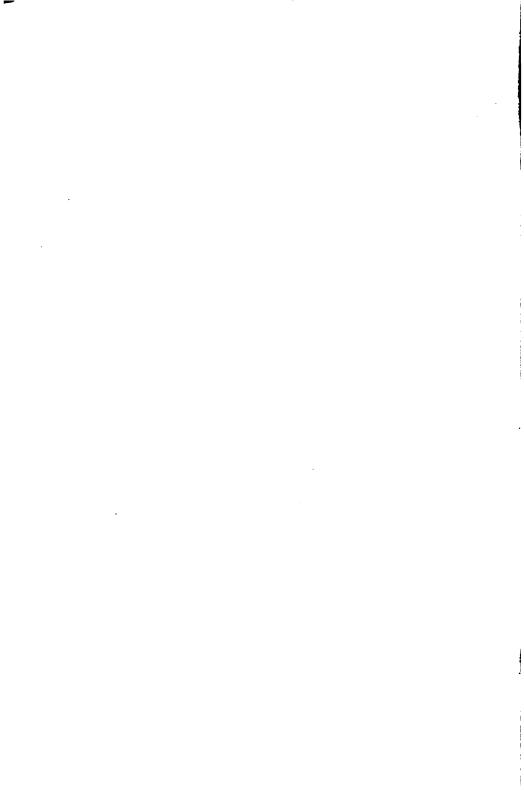
3. Die Versuche haben mit grösster Schärfe ergeben, dass zwischen der Stickstoffernährung der Erbsenpflanzen und derjenigen der Senfpflanzen ein genereller Unterschied besteht. Die Erbsenpflanze vermag sich unter Mitwirkung der Knöllchenbakterien den für ihre Ausbildung nötigen Stickstoff aus der atmosphärischen Luft zu verschaffen. Der Senf erlangt diese Fähigkeit nicht.

4. Mit der Behauptung Liebschers, dass auch der Senf unter direkter oder indirekter Mitwirkung von Bodenbakterien atmosphärischen Stickstoff binde, derselbe unter Umständen sogar erheblich mehr Stickstoff sammeln könne, als die Erbsen, stehen die Ergebnisse unserer Versuche in Widerspruch, und wir verweisen schliesslich noch auf die während der Drucklegung dieser Publikation erschienene Arbeit von Pfeiffer und Francke (Landw. Vers.-Stat. XLVI. S. 117), sowie auf die voraufgegangene noch in Fortsetzung begriffene Arbeit von Nobbe und Hiltner (Landw. Vers.-Stat. XLV. S. 155), welche beide zu dem Schluss gelangen, dass der weisse Senf "nicht zu denjenigen Pflanzen gehört, welche den elementaren Stickstoff der Luft zu verwerten vermögen".

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Paul Wagner an der landwirtschaftlichen Versuchsstation für das Grossherzogtum Hessen zu Darmstadt ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Wagner meinen aufrichtigsten und innigsten Dank zu sagen für das gütige Entgegenkommen, durch dass er mir die Gelegenheit zu einer Promotionsarbeit geboten hat, und für die wertvollen Ratschläge und die stete Unterstützung, welche er mir zu teil werden liess.

Ebenso möchte ich dankbar der Hülfe gedenken, die mir mein Kollege Herr Dr. R. Dorsch während der Ausführung dieser Arbeit so reichlich gewährt hat.



# Hermann Hellriegel †.

Ein Bild seines Lebens und seiner Thätigkeit, nebst einem Verzeichnis seiner veröffentlichten literarischen Arbeiten.

Von

#### Dr. H. WILFARTH,

erstem Assistenten an der Herzogl. Anhalt. Landes-Versuchs-Station Bernburg. (Hierzu ein Bildnis.)

Vorwort der Redaktion. — Die Trauerkunde von dem unerwartet plötzlichen Abscheiden Professor Hermann Hell-RIEGELS hat seine Freunde besonders schwer getroffen. Wenige Tage zuvor hatten wir ihn der Versammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche. dessen Vorstande er angehörte (zu Kiel, 12.-14. September 1895), wenngleich körperlich sichtlich leidend, in geistiger Frische beiwohnen gesehen. Auch an der gemeinsamen Fahrt von Kiel zur Naturforscherversammlung in Lübeck nahm er, mit lebhafter Freude an der schönen holsteinischen Landschaft. teil, leitete am 17. September als Vorsitzender die Verhandlungen der Sektion für landwirtschaftliches Versuchswesen und überraschte die Versammlung durch einen höchst anregenden, inhaltreichen Vortrag. Auf Grund zahlreicher Aschenanalysen von Pflanzen, welche unter der Einwirkung verschiedener Düngungen erwachsen waren, versuchte er den Nachweis zu führen, dass die chemische Zusammensetzung der Pflanzenaschen häufig einen ebenso sichern Anhalt für das Düngerbedürfnis eines Bodens abzugeben vermöge, wie die Analyse des Bodens selbst. Es war die letzte Kundgabe seiner umfassenden, erfolgreichen Forschungen. Acht Tage später war er seinem reichen Wirkungskreise durch den Tod entrückt.

Im nachfolgenden bieten wir unsern Lesern neben einem wohlgetroffenen Bildnis einen anschaulichen Abriss von Helleregels Leben und Wirken aus der Feder seines langjährigen Mitarbeiters und Freundes Dr. H. Wilfarth.

"Am 24. September starb zu Bernburg der Dirigent der dortigen Versuchs-Station, Professor Dr. H. Hellriegel.

Sanft und mild hat ein schöner Tod ihn erlöst, sanft und mild wie ein Abbild seines Wesens, seines hervorragendsten Charakterzugs. Der Tod hat ihn unerbittlich mitten aus seiner Thätigkeit gerissen und ihm nicht Zeit gelassen die Arbeiten, die er unternommen hatte, zu vollenden; doch es war ihm vergönnt, die bedeutendste Arbeit seines Lebens nicht allein fertig zu stellen, sondern er hatte auch die Genugthung, zu sehen, dass dieselbe, unter allgemeiner Anerkennung, einen dauernden Platz in der Wissenschaft einnahm.

Wenn ich es im Nachfolgenden unternehme, ein Lebensbild dieses bedeutenden Mannes zu entwerfen, so glaube ich unter den jetzt Lebenden das grösste Anrecht dazu zu haben. Seit Begründung der hiesigen Versuchs-Station im Jahre 1882, also seit 13 Jahren, habe ich, als sein Assistent, alle Leiden und Freuden der Station mit erlebt, bin an jeder Arbeit derselben beteiligt gewesen, und da der Verewigte mir immer als väterlicher Freund gegenüber gestanden hat, wurde ich in alle seine Gedanken und Pläne eingeweiht, wie ich denn auch aus seinen Lebenserinnerungen so manche Mitteilung erfuhr.

HERMANN HELLBIEGEL wurde am 21. Oktober 1831 in Mausitz bei Pegau in Sachsen geboren, besuchte die Fürstenschule in Grimma und studierte in Tharand Chemie.

Im Jahre 1851 wurde er dann Assistent bei dem bekannten Agrikulturchemiker A. Stöckhardt in Tharand. Es war ein gütiges Geschick, das ihm gerade diesen bedeutenden Forscher als Lehrer zuwies, denn Stöckhardt war nicht allein der hervorragendste Vertreter der damals noch so jungen Wissenschaft der Agrikulturchemie, sondern er war auch einer der begabtesten Lehrer. So wurde Hellbiegel hier von berufenster Seite in die landwirtschaftliche Chemie eingeführt und Stöckhardt benutzte auch jede Gelegenheit, seinem jungen Assistenten einen Blick in einheimische und fremde landwirtschaftliche Betriebe zu gestatten. Vor allem suchte er seinen Schüler zum selbstständigen Menschen zu erziehen, und es kam ihm nicht darauf an, auch gelegentlich recht drastische Mittel zu benutzen. nahm Stöckhardt ihn auf einer landwirtschaftlichen Studienreise durch Holland und Belgien mit; wusste es dann aber so einzurichten, dass Hellriegel abgetrennt von der übrigen Reise-

gesellschaft und fast völlig von Geld entblösst einige Tage wandern musste, bis er dann in der höchsten Noth endlich STÖCKHABDT wieder antraf. Auch das Rednertalent, welches Hellriegel in bedeutendem Masse besass, musste erst künstlich zur Selbständigkeit geweckt werden; dies wusste Stockhardt in origineller Weise zu erreichen. Auf einer landwirtschaftlichen Versammlung, an der Hellriegel ahnungslos teilnahm, liess Stöckhardt plötzlich die Präsidentenglocke ertönen und: "Herr Dr. Hellriegel hat das Wort" erscholl es in geschäftsmässigem Tone. Der Überraschte hatte Geistesgegenwart genug, sich nichts merken zu lassen und die Sache gut durchzuführen; jedenfalls hatte Stöckhardt auch ein Thema gewählt. das HELLRIEGEL sachlich beherrschte. Seit dieser Jungfernrede hat er oft und gern in Vereinen und Versammlungen gesprochen: er sprach immer frei. Das Thema pflegte er sorgfältig durchzuarbeiten, aber wohl nie hat er einen Vortrag vorher ausgearbeitet. Trotzdem war seine Rede fliessend und mit dem ihm so gut stehenden liebenswürdigen Humor durchsetzt. Deshalb wurde er auch nie langweilig, selbst dann nicht, wenn er in seinem Eifer die Rede weiter ausdehnte, als eigentlich nötig war.

STÖCKHARDT wusste wohl, warum er dem jungen Assistenten die Selbständigkeit im Denken und Handeln anerzog, denn schon im Jahre 1856 wurde Hellriegel berufen, die Leitung der neu begründeten Versuchs-Station zu Dahme in der Nieder-Lausitz zu übernehmen.

Die Station befand sich in den primitivsten Anfängen. Die Mittel waren sehr gering; vorerst konnten nur ein paar Zimmer in einem Schulgebäude gemietet werden. Eine rauchige Waschküche, ein leeres Portemonnaie und ein leistungsfähiges Redeorgan, getragen von einem thatendurstigen Idealismus, das waren die Utensilien, mit denen Hellbiegel begann. Von diesen war wohl das Redeorgan das zunächst am meisten benutzte, denn es galt, in den Kreisen der Landwirte die Wichtigkeit einer Versuchsstation nachzuweisen, und das war in einer Zeit, da man von einer Landwirtschafts-Wissenschaft noch kaum etwas wusste, keine leichte Aufgabe.

Doch schon nach einigen Jahren waren die Unterstützungen der Landwirte und des preussischen Ministeriums so gewachsen, dass man 1858 in ein geräumigeres Lokal übersiedeln und 1865 ein Vegetationshaus erbauen konnte.

Die Station war für pflanzenphysiologische Zwecke gegründet worden, und Hellriegel erfasste sofort den Gedanken, der auch die Hauptaufgabe seines Lebens bilden sollte, dass nämlich eine der wichtigsten Aufgaben der Agrikulturchemie es sei, den Nährstoffbedarf jeder einzelnen Pflanze nach einer wissenschaftlich exakten Methode festzustellen. Er bildete zu diesem Zweck die nach ihm benannte Methode der Sandkultur aus, die er zwar nicht erfunden, aber doch erst zu einer wissenschaftlichen Methode erhoben hat. Es besteht dieselbe darin, dass in einem reinen Sand, der möglichst frei von allen Nährstoffen ist, Pflanzen erzogen werden, indem man alle Nährstoffe in reinem Zustande und in bekannter Menge zusetzt und Wasser. Licht, Wärme etc. so reguliert, dass man alle Faktoren des Wachstums genau in der Hand hat. Es muss sich dann durch Veränderung der Nährstoffe und deren Menge genau feststellen lassen, welche Stoffe die Pflanze braucht und in welcher Weise ein wenig oder mehr eines einzelnen Nährstoffs auf die Produktion einwirkt. Mit dieser Methode hat Hellriegel die ersten Grundlagen für die Ernährung der Pflanzen und der Düngerlehre gelegt und damit die Arbeiten Anderer, die sich in gleicher Richtung bewegten, so von Nobbe, Knop, Salm-HORSTMAR, WOLFF etc., wirksam unterstützt.

17 Jahre war Hellbiegel in dieser Weise in Dahme thätig, und die Station unter seinen Händen wurde zu einer bedeutsamen Anstalt entwickelt. Es konnte nicht fehlen, dass Hellbiegel die Augen der wissenschaftlichen Welt auf sich zog, und das gab Veranlassung, dass der damalige anhaltische Minister von Larisch den Gelehrten für sein Land zu gewinnen suchte. Zwar versuchte Preussen durch Aufwendung erhöhter Mittel den schon 1869 zum Professor ernannten Hellbiegel zu halten, aber Preussen konnte eins nicht gewähren, nämlich eine feste, pensionsberechtigte Anstellung, welche von Anhalt sofort zugestanden wurde. Da nun Hellbiegel, der im Jahre 1863 geheiratet hatte und 3 Kinder sein eigen nannte, im Interesse seiner Familie auf dieser Forderung bestand, so siedelte er im Jahre 1873 nach Bernburg über.

Es ist interessant, hier zu konstatieren, dass man in Anhalt schon damals klar erkannte, dass dieser Forderung Rechnung getragen werden muss, wenn man der landwirtschaftlichen Chemie gute Kräfte erhalten will. In Preussen beginnt erst

jetzt langsam dieser Gedanke sich Bahn zu brechen. Das kleine Anhalt marschierte hier, wie in so manchen andern Dingen, mit an der Spitze der deutschen Staaten.

In Anhalt war Hellriegel's Thätigkeit zunächst eine etwas andere, er war als Wanderlehrer angestellt und hatte die Aufgabe, in landwirtschaftlichen Vereinen zu wirken und auch der Regierung als landwirtschaftlicher Beirat zu dienen.

Durch diese allerdings so segensreiche Thätigkeit waren leider die Arbeiten in Dahme unterbrochen worden. Dieselben konnten erst wieder aufgenommen werden, als der lang gehegte Plan der anhaltischen Regierung, eine Versuchs-Station zu begründen, zur Ausführung kam. Der Verein für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs trug sich mit ähnlichen Absichten, und so gelang es, nach längeren Verhandlungen einen Vertrag herbeizuführen, nach welchem die anhaltische Regierung die Errichtung und Unterhaltung der Station, sowie die Anstellung und Besoldung der Beamten übernimmt, der Verein aber für die Zwecke der Station jährlich eine namhafte Summe, zunächst auf 10 Jahre, der Regierung zur Verfügung stellt. So trat denn im Jahre 1882 die Station als Herzoglich Anhaltische Landes-Versuchs-Station ins Leben und Hellriegel wurde deren Dirigent.

Als eine Hauptaufgabe wurde der Station die Bekämpfung der Rübenmüdigkeit gestellt. Es waren schon zu dieser Zeit durch die bekannten Arbeiten von Kühn und Liebscher die Nematoden als Ursache dieser Erscheinung erkannt. Kühn'sche Verfahren zur Vertilgung der Nematoden durch Fangpflanzen war schon ausgebildet und hatte sich als erfolgreich gezeigt. Es sollte und konnte aber nach Kühn's eigenen Angaben dies Verfahren keine völlige Vernichtung, sondern nur eine Verminderung der Nematoden bezwecken. Es war daher von hohem Werte, gleichzeitig die Ernährung der Zuckerrüben zu erforschen, denn es lag der Gedanke nahe, dass die Rübe leichter den Angriffen der Nematoden widerstehen kann, wenn sie richtig ernährt wird, d. h. wenn ihr weder zu viel, noch zu wenig Nährstoffe zugeführt werden. Dieses Zuviel und Zuwenig musste erst erforscht werden und dabei mussten zugleich auch die andern Pflanzen: Getreide, Rübsen, Senf, Leguminosen etc. in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden, denn diese Pflanzen sind leichter zu behandeln, als die grosse, sehr viel Raum und Arbeit beanspruchende Rübe.

Daher ist bei diesen Pflanzen eine viel grössere Zahl der Einzelversuche möglich und ein Resultat schneller und leichter zu erzielen. Bei allgemeinen Ernährungsfragen sind diese Resultate unter gewissen Einschränkungen auf die Rübe übertragbar, und in der That hat es sich späterhin gezeigt, dass wir wichtige Fingerzeige für die Kultur der Rübe in künstlichen Nährgemischen erhielten durch die Erfahrungen, die wir mit den andern Pflanzen machten.

So war nun Hellbiegel in der Lage, die in Dahme unterbrochenen Ernährungsversuche wieder aufnehmen zu können, und es war natürlich, dass er für diese Versuche die von ihm ausgebildete Methode der Sandkultur wählte.

Die Bernburger Station war in freigiebigster Weise ausgestattet und besonders mit allen Einrichtungen, die für die Sandkultur nötig sind, versehen. Da nun die Zuckerrübe nach dieser Methode kultiviert werden sollte, so mussten die Einrichtungen wesentlich kostspieliger werden, als es sonst nötig geworden wäre.

Es wurde damit begonnen, den Bedarf an Stickstoff, als dem wichtigsten Nährstoff, festzustellen, und zwar wurden dazu die Zuckerrübe, dann Gerste, Hafer, Rübsen, Senf, Erbsen und Lupinen in Arbeit genommen. Die Kultur der Zuckerrübe ergab die bedeutendsten Schwierigkeiten und ist auch bis in die neueste Zeit unser Schmerzenskind geblieben. Hingegen gelang nach einigen Abänderungen der Methode der Anbau von Hafer und Gerste mit voller Sicherheit. Rübsen und Senf gelangen leidlich, aber Erbsen und Lupinen misslangen wieder vollständig, ebenso andere Leguminosen. Bis zum Jahre 1886 quälten wir uns vergeblich ab, die Leguminosen auch nur zu einer einträglichen Entwickelung zu bringen. Dann gelang es uns, den Grund des Misserfolges zu entdecken und von diesem Augenblick an konnte auch die Kultur dieser Pflanzen mit völliger Sicherheit durchgeführt werden. Es ist hier nicht der Ort ausführlich auf die Geschichte dieser Entdeckung einzugehen, es sei nur kurz das Wesentliche derselben mitgeteilt. Seit den Boussingault'schen Versuchen im Jahre 1854 galt es als unbestrittenes Dogma, dass die Pflanzen nur von Stickstoffverbindungen leben können und den freien Stickstoff der Luft nicht aufzunehmen vermögen. Wir fanden nun, dass der Satz seine Gültigkeit für alle untersuchten Pflanzen hatte, dass aber die Leguminosen eine Ausnahme machen unter gewissen Bedingungen, nämlich dann, wenn Mikroorganismen (später als Bakterien erkannt) in die Wurzeln eindringen und hier die schon lange bekannten Knöllchen bilden. Von diesem Augenblick an sind die Leguminosen imstande, den freien Stickstoff der Luft aufzunehmen und zu verwerten. Für die Wissenschaft war diese Entdeckung von ungeheurer Bedeutung, aber auch für die landwirtschaftliche Praxis ist ihre Wichtigkeit nicht hoch genug anzuschlagen, denn sie zeigt dem Landwirt den Weg, auf dem er sich den Stickstoff billiger aus der Luft verschaffen kann, als durch Ankauf von Chilisalpeter etc.

Dieser Weg wird noch von höherer Bedeutung sein, wenn der Preis des Salpeters — vielleicht in gar nicht so ferner Zeit — sich beträchtlich steigern sollte. Auch für die Zuckerindustrie hat diese Arbeit eine mindestens indirekte Bedeutung. denn gerade bei den jetzigen niedrigen Zuckerpreisen liegt es im Interesse der Industrie, dass der Landwirt so billig wie möglich produzieren kann.

Ganz besonders hat aber, wie gesagt, in wissenschaftlichen Kreisen die Entdeckung Aufsehen erregt, es bedeutete dieselbe eine Revolution in den bestehenden Ansichten.

Als Hellriegel im Jahre 1886 auf der Naturforscherversammlung in Berlin die erste Mitteilung darüber brachte, war der Eindruck ein gewaltiger. Adolph Mayer, der bekannte Agrikulturchemiker, schildert in seinem Lehrbuch diesen Eindruck sehr treffend folgendermassen:

"Der Autor dieser Vorlesungen war selber zugegen bei jener denkwürdigen Sitzung der Sektion für landwirtschaftliches Versuchswesen auf der Naturforscherversammlung in Berlin, da Hellriegel die von ihm gewonnenen Resultate in seiner einfachen und anspruchlosen Art demonstrierte und seine Versuchspflanzen herumgab, man erinnert sich nicht eines grösseren Eindrucks auf eine zahlreiche wissenschaftliche Versammlung, einer gleichmütigeren Zustimmung seitens aller Anwesenden. Jeder, der zugegen war, hatte das Gefühl, dass eine brennende Frage ebenso unerwartet, wie endgültig gelöst worden sei, kurz dessen, was man eine Epoche zu nennen pflegt,"

Erst 2 Jahre später erschien die ausführliche Mitteilung, mit allen Nachweisen versehen, über das in Berlin Vorgetragene unter dem Titel: "Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen" von H. Hellbiegel und H. Wilfarth.

Wenn Hellbegel bisher in Fachkreisen schon als bedeutender Forscher galt, so war er nun mit einem Schlage ein berühmter Mann geworden und viel mehr, als dem Bescheidenen lieb war, strömten ihm die Ehrenbezengungen von allen Seiten zu. Ein ganz besonderes Interesse zeigte sich auch in Frankreich, die oben genannten "Untersuchungen etc." wurden wörtlich ins Französische übersetzt, und Laurent und Schlösing Sohn in Paris brachten später eine wertvolle Bestätigung und Erweiterung.

Hellriegel hätte nun auf seinen Lorbeeren ruhen können, aber neue Forschungen trieben den Unermüdlichen weiter, war doch das Hauptziel seines Lebens noch nicht erreicht. Die Stickstofffrage musste als abgeschlossen gelten, obgleich noch viele Nebenfragen zu erledigen waren.

Es wurden nun besonders die Versuche darauf gerichtet, den Nährstoffbedarf der Pflanzen an Phosphorsäure und Kali zu ermitteln. Für die letzteren Versuche war es besonders wertvoll, dass seit dem Jahre 1892 die Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft und der Gesamtausschuss der Kaliwerke zu Leopoldshall-Stassfurt mit der Herzogl. Regierung Verträge abschlossen, wonach der Station für die Versuche mit Kalisalzen bestimmte Summen zur Verfügung standen.

So sind nun eine grosse Reihe von Versuchen ausgeführt mit zum Teil sehr wertvollen Ergebnissen.

Ausführliche Mitteilungen sind seit dem Jahre 1888 nicht erschienen; glücklicherweise konnte Helleregel einen Teil noch vor seinem Tode bearbeiten, aber Vieles bleibt noch zu sichten und zu vollenden.

Wenn nun die Hellriegel'sche Methode der Sandkultur ihre bedeutendsten Triumphe gefeiert hat, so war eine Pflanze dauernd ihr gegenüber spröde, nämlich die Zuckerrübe.

Nur wer es durchgemacht hat, kann einen Begriff davon haben, mit was für Schwierigkeiten zu kämpfen war, wie jedes Jahr, ja oft 3mal in einem Jahr, sämtliche 99 Gefässe neu bestellt wurden. Allerdings wurde jedes Jahr ein kleiner Fortschritt gemacht, ja in einigen Jahren wurden sogar in sämtlichen Töpfen ganz normale Ernten gemacht, aber dann war

im folgenden Jahr wieder ein vollständiger Misserfolg zu verzeichnen, so dass wir also noch nicht die Kultur der Rübe mit Sicherheit in der Hand haben. Eins ist allerdings wohl schon festgestellt: die normale Nährmischung, die die Rübe verlangt, und das ist gewiss von hoher Bedeutung. Was an positiven Ergebnissen erzielt wurde, teilte Hellriegel auf der Generalversammlung des Vereins für die Zuckerindustrie d. D. R. in Frankfurt a. M. mit. 1)

Es fehlt nur noch an richtiger Regulierung der Wassergabe und der Durchlüftung; in diesem Punkte scheint die Rübe sehr empfindlich zu sein. Um auch dies zu erreichen, muss zweifellos ein neuer Weg betreten werden, und derselbe ist durch unsere letzten Erfahrungen vorgezeichnet.

Zur Bekämpfung der Rübenmüdigkeit des Bodens wurden ferner noch eine Reihe von Arbeiten ausgeführt. Das Kühnsche Verfahren zur Vertilgung der Nematoden mittelst Fangpflanzen wurde mehrere Jahre hindurch angewendet und seine praktische Brauchbarkeit erprobt. Auch eine grosse Anzahl von Versuchen, die Nematoden im Boden zu tödten, wurden gemacht, allerdings ohne Erfolg.

Über einige dieser Arbeiten und über noch manche andere hat Helleigel wenig veröffentlicht, und es ist ihm dies oft, besonders von Seiten der Zuckerindustriellen, als Fehler angerechnet worden.

Hellriegel war ein peinlich gewissenhafter Forscher; er kann in dieser Beziehung geradezu als Muster hingestellt werden. Nichts kam zur Veröffentlichung, was nicht doppelt und dreifach kontroliert worden und sicher gestellt war. Vielleicht ist er hierin hin und wieder zu weit gegangen, aber wenn man das wirklich als Fehler gelten lassen will, so war eben dieser der Ausfluss seiner Tugend, und zwar einer Tugend, die nicht genug hervorzuheben ist. Dasselbe ist zu sagen von seiner ausserordentlichen Bescheidenheit, auch diese konnte fast ein Fehler genannt werden. Er wusste so garnichts aus sich zu machen und war daher, namentlich in seiner engeren Heimat, verhältnismässig wenig bekannt und geschätzt, doch sind ihm, besonders aus dem Auslande, zahlreiche Ehren zu teil geworden. Er erhielt Medaillen und Orden, wurde Ehrenmitglied der Schwedischen Akademie, der Englischen Royal Society, der

<sup>1)</sup> Zeitschrift des Vereins für Zuckerindustrie etc., 1893, Juli.

Pariser Akademie der Wissenschaften, der Französischen Societé national d'Agriculture und bekam die grosse goldene Medaille der Liebig-Stiftung von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Zum Schluss noch einige Worte über die literarische Thätigkeit Helleiegel's. Als Dirigent in Dahme hat er veröffentlicht:

Düngungsversuche bei Hafer. Annalen der Landwirtschaft, 1859.

Wiesendüngungsversuche. Annalen der Landwirtschaft, 1859.

Versuche über das Wachstum der Gerste. Annalen der Landw., 1861. Untersuchungen über die Mineralstoffe des Rotklees. Landw. Versuchs-Stationen, Bd. IV, 203.

Über die Wurzelbildung des Getreides. Zeitschrift des Vereins für

Brandenburg, 1864.

Über den Nährwert des Brühhäcksels. Landw. Vers.-Stat., Bd. VII, 242. Über den Kalibedarf der Gerste. Landw. Centralblatt, 1867, p. 157.

Über die Vegetationsbedingungen der Cerealien. Chemischer Ackersmann, 1868.

Einfluss der Grösse der Kartoffel auf die Ernte. Monatsschrift für den landw. Verein für Brandenburg, 1868, und zahlreiche kleinere Abhandlungen.

Von dem wichtigsten Teil seiner Arbeiten in Dahme, die Sandkultur betreffend, ist von Dahme aus wenig berichtet. In Bernburg stellte er nun diese Arbeiten zusammen unter dem Titel:

Beiträge zu den naturwissenschaftlichen Grundlagen des Ackerbaus. Braunschweig (Vieweg), 1883.

Als Dirigent in Bernburg schrieb er dann ferner:

Untersuchung über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen. Beilage zur Zeitschrift des Vereins für Rübenindustrie. Novbr. 1888.

Über die Haltbarkeit getrockneter Rübenschnitzel. Zeitschrift für Zuckerindustrie, 1887.

Assimilation freien Stickstoffs durch niedere Organismen. Bericht der botanischen Gesellschaft, Bd. VII, p. 138.

Bemerkungen zum Sterilisieren des Bodens. Bericht der botanischen Gesellschaft, Bd. VII, p. 131.

Versuche über den Nährstoffbedarf der Rübe. Zeitschrift des Vereins

für Zuckerindustrie, 1893, Juliheft.

Über Stickstoffnahrung landwirtschaftlicher Kulturgewächse. Bericht des Wiener landw. Kongresses, 1890."

# Mitteilungen aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.

# XLI. Über das Vorkommen von Arginin in den Wurzeln und Knollen einiger Pflanzen.<sup>1</sup>)

 $\nabla$ on

#### E. SCHULZE.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift<sup>2</sup>) publizierten Abhandlung habe ich die Resultate mitgeteilt, die bei Untersuchung der in einigen Samen, Ölkuchen, Wurzelknollen und Keimpflanzen sich findenden stickstoffhaltigen organischen Basen von meinen Mitarbeitern und mir erhalten wurden. Zu dieser Abhandlung kann ich jetzt noch einen Nachtrag geben. Zu den dort erwähnten organischen Basen gehört auch das Arginin gleich C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, eine durch hohen Stickstoffgehalt ausgezeichnete Verbindung, welche von mir in den etiolierten Keimpflanzen von Lupinus luteus entdeckt wurde; vor kurzem ist sie von G. S. Hedin<sup>3</sup>) auch unter den bei der Spaltung von Proteinstoffen mittelst Säuren entstehenden Produkten aufgefunden worden.

Nach Versuchen, die inzwischen von mir ausgeführt wurden, findet sich diese bisher von uns nur aus Keimpflanzen dargestellte Base auch in den Knollen der Steckrübe oder des Erdkohlrabis (Brassica rapa, var. rapifera) und des Topinamburs (Helianthus tuberosus), sowie in den Wurzeln von Ptelea tri-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Eine ganz kurze Mitteilung über den gleichen Gegenstand wird in den Ber. d. D. chem. Ges. erscheinen.

<sup>2)</sup> Bd. XLVI, S. 23.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie 20, S. 186, sowie 21, 2. Heft.

foliata (Familie der Rutaceen) vor. Die Einzelnheiten der bezüglichen Versuche teile ich in folgendem mit. Die genannten Wurzeln und Knollen wurden im Frühjahr von mir untersucht, nachdem sie zuvor den Winter über in der Erde aufbewahrt worden waren.

### Arginin aus Steckrüben.

Bei Ausführung einer Untersuchung, durch welche wir Aufschluss über die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen gewinnen wollten, versuchten wir das genannte Amid auch aus dem Saft der Steckrüben darzustellen. Zu diesem Zweck wurde dem aus den zerriebenen Knollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser dargestellten Saft Bleiessig in möglichst geringem Überschuss zugefügt, die Fällung durch Filtration beseitigt, das Filtrat mit einer wässrigen Lösung von Mercurinitrat1) versetzt. Der durch dieses Reagens hervorgebrachte starke weisse Niederschlag wurde aufs Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen, sodann zwischen Fliesspapier abgepresst, hierauf in Wasser aufgerührt und mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt; das vom Schwefelquecksilber abgelaufene Filtrat dunsteten wir bei einer Temperatur von 50-60° zum dünnen Sirup ein, nachdem es zuvor durch Ammoniak neutralisiert worden war; da die Flüssigkeit während des Eindunstens wieder saure Reaktion annahm, wurde von Zeit zu Zeit etwas Ammonkarbonnat zugefügt. Der in solcher Weise erhaltene Sirup lieferte auch bei wochenlangem Stehen keine Glutamin-Krystalle. Eine nach dem gleichen Verfahren aus einem zweiten Steckrüben-Muster dargestellte Flüssigkeit verhielt sich ebenso. Zwar lieferte sie eine geringe Menge von Krystallen, die sich bei der Untersuchung als Tyrosin erwiesen, Glutamin schied sich aber auch in diesem Falle nicht aus der bis zur Sirupskonsistenz eingedunsteten Flüssigkeit aus. Trotzdem schien die Flüssigkeit Glutamin zu enthalten; denn es gelang mir, aus derselben Glutaminsäure abzuscheiden, nachdem ich sie zuvor mit Salzsäure gekocht hatte.2) Ich versuchte nun, durch fraktionierte

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zur Darstellung der Lösung wurde krystallisiertes Mercurinitrat mit kaltem Wasser übergossen, die Flüssigkeit nach einiger Zeit vom Ungelösten abfiltriert.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) In betreff der Details des Verfahrens vergleiche meine früheren Mitteilungen, z. B. diese Zeitschrift, 20, S. 195.

Fällung mit Mercurinitrat aus dem Steckrübensaft Glutamin zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde dem zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten Saft nur soviel Mercurinitrat zugefügt, dass ungefähr die Hälfte der durch dieses Reagens fällbaren Stoffe sich ausschied; dann wurde filtriert, dem Filtrat Mercurinitrat in schwachem Überschuss zugesetzt. Die in solcher Weise erhaltenen beiden Fraktionen des Mercurinitrat-Niederschlags wurden dann ebenso behandelt, wie es oben beschrieben worden ist. Die erste Fraktion lieferte dabei eine Flüssigkeit. aus welcher ein Gemenge von Glutamin mit Asparagin auskrystalli-Aus der bei Verarbeitung der zweiten Fraktion erhaltenen Lösung schied sich dagegen eine krystallisierte Substanz aus, die zwar im Aussehen dem Glutamin sehr ähnlich war, aber sich durch ihr Verhalten von letzterem unterschied; nachdem sie durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge getrennt und sodann aus Wasser umkrystallisiert worden war, lieferte sie beim Kochen mit stark verdünnter Salzsäure nur Spuren von Chlorammonium, während bekanntlich aus dem Glutamin bei gleicher Behandlung eine sehr beträchtliche Ammoniakmenge abgespalten wird. Die Substanz gab dagegen die Reaktionen des salpetersauren Arginins. Ohne Zweifel bestand sie hauptsächlich aus diesem Salz; dass sie neben letzterem eine sehr geringe Glutaminmenge einschloss. ist als möglich zu bezeichnen.

Um eine etwas grössere Arginin-Quantität zu gewinnen, behandelte ich eine neue Portion des Steckrübensafts nach dem in dieser Zeitschrift<sup>1</sup>) früher beschriebenen Verfahren, bei dessen Ausführung das Arginin durch Phosphorwolframsäure ausgefällt wird. Die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-Niederschlags mittelst Kalkmilch erhaltene Lösung wurde mit Salpetersäure neutralisiert, nachdem sie zuvor zur Entfernung des Calciumhydroxyds mit Kohlensäure behandelt worden war, und sodann im Wasserbade zum Sirup eingedunstet. Der Sirup lieferte zuerst Krystalle von salpetersaurem Kalium; dann schied sich in kleinen weissen Krystallen eine Substanz aus, welche das Aussehen des Argininnitrats besass. Um die beiden Salze zu trennen, behandelte ich das Gemenge mit heissem verdünntem Weingeist, in welchem das Argininnitrat sich leichter

<sup>1) 46,</sup> S. 63 und 64.

löst als der Kalisalpeter; die filtrierte Lösung lieferte beim Verdunsten Argininnitrat, welches nur noch durch wenig Salpeter verunreinigt war. Ich sättigte die wässrige Lösung dieses Präparats in der Wärme mit Kupferoxydhydrat. Aus der tiefblauen Flüssigkeit schied sich, nachdem sie durch Eindunsten konzentriert worden war, in reichlicher Menge eine Kupferverbindung aus, welche im Aussehen mit dem Argininkupfernitrat =  $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$  vollständig übereinstimmte; sie bildete feine dunkelblaue Prismen, welche meistens zu Drusen vereinigt waren. Nachdem dieses in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Salz durch Umkrystallisieren gereinigt war, wurde es der Analyse unterworfen; dabei ergaben sich Resultate, welche der obigen Formel entsprechen, wie aus den nachfolgenden Angaben zu ersehen ist.

1. 0,2475 g Substanz verloren bei 100—105° 0,0227 g an Gewicht und gaben 0,0340 g CuO. $^1)$ 

2. 0,2910 g Substanz verloren bei 100-105 0 0,0278 g an Gewicht und

gaben 0,0390 g CuO.

3. 0,1995 g Substanz gaben nach der volumetrischen Methode 43,6 ccm feuchtes Stickstoffgas bei 19° und 722,5 mm Quecksilberdruck (das am Barometer befindliche Thermometer zeigte 19°). 3)

Berechnet für	Gefunden					
$(C_6H_{14}N_4O_2)$ Cu $(NO_3)_2 + 3$ H <sub>2</sub> O	1	2	3			
H <sup>2</sup> O 9,16	9,17	9,55	º/o			
Cu 10,76	10,95	10,69	n			
N 23,77	<u>.</u>	_	23,78 "			

Ein Teil dieser Kupferverbindung wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Schwefelkupfer abfiltrierte Lösung im Wasserbad zum Sirup eingedunstet. Aus letzterem schied sich bald eine im Aussehen und im Verhalten mit dem reinen Argininnitrat übereinstimmende Substanz in feinen nadelförmigen Krystallen aus. Nach dem Trocknen bildete sie eine kreideweisse Masse, welche sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, aber nicht in

<sup>1)</sup> Bei Ausführung der Krystallwasserbestimmung wurde die Substanz zuerst bei einer unter 100° liegenden Temperatur, dann bei 100—105° getrocknet. Zur Bestimmung des Cu-Gehalts wurde sie im Porzellantiegel bis zur völligen Zersetzung vorsichtig erhitzt; der Rückstand wurde sodann stark geglüht, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand.

<sup>2)</sup> Diese Stickstoffbestimmung wurde ebenso wie die weiter unten aufgeführte von Herrn G. Merlis ausgeführt. Für die Berechnung des Resultats diente die Lunge'sche Tabelle.

einer gesättigten wässrigen Argininnitrat-Lösung auflöste. Die wässrige Lösung zeigte beim Verdunsten über konzentrierter Schwefelsäure grosse Neigung zum Effloreszieren, was auch für Argininnitrat anderer Herkunft gilt. Diese Lösung gab ferner folgende Reaktionen:

Mit Phosphorwolframsäure: weissen voluminösen Niederschlag,

" Phosphormolybdänsäure: gelblichen Niederschlag, löslich im überschüssigen Reagens,

" Mercurinitrat: weissen Niederschlag, " Kaliumwismutjodid: roten Niederschlag,

"Kaliumquecksilberjodid: keine Fällung; setzt man der Flüssigkeit aber noch Natronlauge zu, so entsteht ein

weisser Niederschlag.

Die gleichen Reaktionen gab das bei der Verarbeitung der Keimlinge von Lupinus luteus gewonnene Argininnitrat.

Charakteristisch für das Arginin ist auch sein Verhalten gegen Pikrinsäure. Wenn man eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung der freien Base oder ihres Karbonats mit Pikrinsäure-Solution vermischt, so scheidet sich nach einiger Zeit pikrinsaures Arginin in langen, gelben, seidenglänzenden Nadeln aus, welche in der Regel zu Gruppen oder kugligen Aggregaten vereinigt sind.

Um zu prüfen, ob die aus den Steckrüben zur Abscheidung gebrachte Base auch in diesem Punkte dem Arginin glich, löste ich einen Teil des in den oben beschriebenen Versuchen erhaltenen Nitrats in Wasser, versetzte die Lösung mit Phosphorwolframsäure, zerlegte den dabei erhaltenen Niederschlag¹) nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, in der Kälte durch Kalkmilch, behandelte die dabei resultierende Lösung der Base zur Entfernung des Calciumhydroxyds mit Kohlensäure, konzentrierte sie durch Eindunsten im Wasserbade und fügte dann Pikrinsäure zu. Nach einigen Stunden schied sich ein Pikrat aus, das im Aussehen vollständig mit dem pikrinsauren Arginin übereinstimmte.

Nach diesen Versuchsergebnissen kann es für zweifellos erklärt werden, dass die aus den Steckrüben dargestellte Base Arginin war.

Bei der Verarbeitung von 4 kg Steckrüben — einer Quantität, die ca. 500 g Trockensubstanz eingeschlossen haben

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Da dieser Niederschlag anfangs sehr voluminös war, so erwärmte ich ihn in der Flüssigkeit im Wasserbade, wobei er dicht und krystallinisch wurde,

kann — erhielt ich 1,5 g Argininkupfernitrat — ca. 0,9 g Arginin. Der Gehalt der Steckrüben an dieser Base war also nur ein geringer. Es sei hier daran erinnert, dass die stickstoffhaltigen organischen Basen sich in den Pflanzen fast immer nur in geringen Quantitäten vorfinden.

Das Arginin wurde im Saft der Steckrüben von Glutamin, Asparagin und Tyrosin begleitet. Über die Art und Weise, in der die Identifizierung dieser Stoffe erfolgte, werde ich an anderem Orte Mitteilungen machen.

## Arginin aus Topinambur-Knollen.

Der aus den zerriebenen Knollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnene Saft wurde in der bei den Steckrüben beschriebenen Weise einer fraktionierten Ausfällung mit Mercurinitrat unterworfen; die Niederschläge behandelte ich so, wie es oben angegeben worden ist. Die erste Fraktion lieferte bei der Zerlegung Asparagin, die zweite dagegen ein Gemenge von Asparagin und einer Substanz, welche das Verhalten des Argininnitrats zeigte.

Um mehr von dieser Substanz zu erhalten, unterwarf ich eine neue Portion des Safts der Ausfällung mit Phosphorwolframsäure und behandelte den Niederschlag in der früher angegebenen Weise. Da die bei Zerlegung des Niederschlags resultierende Flüssigkeit, welche auch in diesem Falle mit Salpetersäure neutralisiert worden war, beträchtliche Quantitäten von anorganischen Stoffen (insbesondere Kaliumnitrat) einschloss, so versetzte ich sie zur Gewinnung der organischen Base mit Mercurinitrat; der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt, die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisiert und im Wasserbade zum Sirup eingedunstet. Aus letzterem krystallisierte eine im Aussehen mit Argininnitrat übereinstimmende Substanz. Ich führte dieselbe nach bekanntem Verfahren in die Kupferverbindung über. Letztere besass das Aussehen des Argininkupfernitrats; sie krystallisierte in dünnen, dunkelblauen, zu Drusen vereinigten Prismen. Die Analyse der Krystalle gab Resultate, welche der Formel des Argininkupfernitrats entsprechen, wie aus den nachfolgenden Angaben zu ersehen ist.

1. 0,2135 g Substanz verloren bei 100-105? Q,0200 g an Gewicht und

gaben 0,0302 g CuO.

2. 0,1986 g Substanz gaben nach der volumetrischen Methode 43,1 ccm feuchtes Stickstoffgas bei 18° und 725 mm Queckeilberdrack (das am Barometer befindliche Thermometer zeigte 19°).

Berechnet für	Gefunden
(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cu (NO <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	1 3
H <sup>2</sup> O 9,16	9,16 — %
Cu 10,76	11,03 "
N 23,77	<u> </u>

Ein Teil dieser Kupferverbindung wurde in Wasser gelöst, die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit, das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Krystallisation verdunstet. Es resultierte ein im Aussehen mit dem salpetersauren Arginin vollkommen übereinstimmendes Nitrat. Dasselbe löste sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, aber nicht in einer gesättigten wässrigen Argininnitrat-Lösung. Es gab in wässriger Lösung die oben angegebenen Reaktionen des Argininnitrats.

Aus einer in oben beschriebener Weise dargestellten Lösung des Carbonats der Base schied sich nach dem Zusatz von Pikrinsäure eine dem pikrinsauren Arginin gleichende Verbindung in gelben seidenglänzenden, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus.

Diese Versuchsergebnisse berechtigen zu der Schlussfolgerung, dass die aus dem Saft der Topinamburknollen zur Abscheidung gebrachte organische Base Arginin war. Sie fand sich im Saft nur in geringer Quantität vor.

# Arginin aus den Wurzeln von Ptelea trifoliata.

Aus dem Niederschlag, welcher durch Mercurinitrat in einem zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten wässrigen Extrakt der Wurzeln von Ptelea trifoliata hervorgebracht wurde, liess sich in der bei den anderen beiden Objekten beschriebenen Weise eine im Verhalten mit dem Argininnitrat übereinstimmende Substanz isolieren. Ich führte dieselbe in die Kupferverbindung über. Letztere krystallisierte wie das Argininkupfernitrat in dünnen, dunkelblauen, zu Drusen vereinigten Prismen, welche sich in kaltem Wasser ziemlich schwer lösten. Die Analyse gab Resultate, welche der Formel des Argininkupfernitrats entsprachen, wie aus folgenden Angaben zu ersehen ist.

### 458 E. Schulze: Arginin in den Wurzeln und Knollen einiger Pflanzen.

0,2895 g Substanz verloren bei 100—105° 0,0270 g an Gewicht und gaben 0,0385 g CuO.

Berechnet für	Gefunden			
$(C_6H_{14}N_4O_2)_2$ Cu $(NO_8)_2 + 3H_2O$				
H <sup>2</sup> O 9,16	9,33 %			
Cu 10,76	10,61 "			

Das bei Zerlegung dieser Kupferverbindung mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Nitrat zeigte das Aussehen und das Verhalten des Argininnitrats. Es löste sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, aber nicht in einer gesättigten wässrigen Lösung von Argininnitrat. Die Lösung gab die oben angegebenen Reaktionen des Argininnitrats. Auch das in oben beschriebener Weise dargestellte Pikrat der Base stimmte im Aussehen vollkommen mit dem pikrinsauren Arginin überein. Demnach kann auch die aus diesem Objekt dargestellte Base für Arginin erklärt werden.

#### Nachschrift.

Nach Versuchen, welche inzwischen von mir ausgeführt worden sind, findet sich Arginin wahrscheinlich auch in den Wurzeln der Cichorien (Cichorium intybus). Doch kann ich zur Zeit diese Angabe nur mit Vorbehalt machen; denn zur Identifizierung der aus dem genannten Material dargestellten Base mit Arginin sind noch analytische Bestimmungen auszuführen.

# Weitere Beiträge zur Kenntnis der Keimungsvorgänge.

Von

#### D. PRIANISCHNIKOW.

Dozent am landw. Institut zu Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau.

(Hierzu 2 Abbildungen).

# a) Wird das Asparagin in Dunkelheit bei Kohlenhydratzufluss regeneriert?

Es existieren bekanntlich zwei Ansichten über die Rolle des Asparagins bei der Keimung; nach einer, die zu dominieren scheint, ist das Asparagin eine Wanderungsform der Proteinstoffe; diese Substanz soll sich in den Cotyledonen bilden und daraus in die Axenorgane diffundieren, wo mit den zufliessenden Kohlehydraten das Asparagin nach dieser Theorie wieder Eiweiss regeneriert; fehlen aber die Kohlehydrate, so häuft sich dann das Asparagin in der Pflanze; damit wird die Asparaginanhäufung in etiolierten Keimlingen erklärt. Diese Ansicht wurde von Pfeffer ausgesprochen und mit einigen Ergänzungen von Borodin unterstützt.

Eine andere Erklärung derselben Erscheinungen wurde früher von Boussingault gegeben, aber später in der Litteratur nicht weiter angenommen. Nach Boussingault ist das Asparagin in der etiolierten Keimpflanze ein ebensolches Produkt der Eiweissoxydation, wie der Harnstoff im Tierorganismus; wie der Harnstoff, kann auch das Asparagin (ohne Licht) nicht zu Eiweiss regeneriert werden, und während der Harnstoff aus dem Tierorganismus entfernt wird, sammelt sich das Asparagin in dem Zellsaft der etiolierten Pflanzen an. Wenn aber unter dem Einfluss von Licht in der Pflanze die synthetischen Prozesse überhandnehmen, so hört dann die Analogie mit dem Tierorganismus auf, das Asparagin wird wieder von der Pflanze

verbraucht. Den experimentellen Beweis dafür suchte Oskar Müller im Jahre 1886 zu erbringen, 1) indem er die jungen Pflanzenäste, die in Verbindung mit der Mutterpflanze blieben, verdunkelte oder in von Kohlensäure befreiter Luft hielt; dann sammelte sich doch Asparagin in den wachsenden Teilen an, obgleich der Kohlehydratezufluss von den assimilierenden Organen nicht unterbrochen war.

Es schien mir, dass einige von E. Schulze bei der Keimung der Lupinensamen, wie auch von mir bei Vicia sativa beobachtete Thatsachen<sup>2</sup>) für diese zweite Hypothese sprechen und dass diese Ansicht auch vom allgemeinen physiologischen Gesichtspunkt mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Es existiert aber ein Versuch von Monteverde, 2) der die Perfersche Ansicht zu unterstützen scheint; er besteht in folgendem:

Grüne Zweige von normalen Erbsenpflanzen wurden abgeschnitten und in zwei Portionen geteilt, von denen die eine in destilliertes Wasser und die andere in Zuckerlösung gestellt wurde; bekanntlich wird durch diese Lösung in den Pflanzen eine Stärkeablagerung hervorgerufen. Beide Portionen liess man in kohlensäurefreier Luft 10 Tage lang stehen. Die mikroskopische Untersuchung hat gezeigt, dass die in destilliertem Wasser kultivierten Pflanzen stärkefrei und asparaginhaltig waren, während die in Zuckerlösung gezogenen kein Asparagin, aber viel Stärke enthielten. Dieselben Resultate wurden mit Syringa vulgaris erreicht, wobei die Zweige in Dunkelheit in eine Zuckerlösung eingetaucht wurden: man konnte keine Asparaginbildung beobachten.

Nach der Meinung des Verfassers beweisen diese Experimente, dass bei Mitwirkung der Kohlehydrate Asparagin auch in der Dankelheit zum Eiweiss regeneriert wird.

Es finden aber alle diese Erscheinungen, wie ich glaube, eine ganz andere Erklärung. Nadson nämlich hat gezeigt,4) dass bei den in Zucker- oder Glycerinlösung eingetauchten Pflanzen das Wachstum fast ganz aufhört; darum kann man denken, dass im Versuch von Monteverde Asparagin nicht

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat., Bd. XXXIII.

<sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat., Bd. XLV.

Arbeiten St. Petersburger Naturforscherges., 1889 (russisch).
 Jahresbericht 1890, 107 (ausführlichere Abhandlung russisch).

regeneriert, sondern garnicht gebildet wurde (erinnern wit an O. Müllen's Beobachtung, dass die Asparaginanhäufung nur für wachsende Teile möglich ist). Man sollte diesen Versuch in der Weise modifizieren, dass man beide Portionen zuerst in Dunkelheit in destilliertem Wasser wachsen lässt, und wenn der Eiweisszerfall schon eingetreten ist, eine Portion analysiert, die andere aber in Zuekerlösung setzt und später untersucht, ob das früher gebildete Asparagin unter dem Einfluss der Kohlehydratezufuhr zu Eiweiss regeneriert wird.

Einen solchen Versuch habe ich ausgeführt.

Zuerst wollte ich mit Vicia sativa experimentieren (da diese Pflanze mir schon früher als Untersuchungsobjekt diente) und als Stärkebildungserreger Glycerin nehmen. Aber die Resultate waren nicht befriedigend: ich habe keine scharfe Stärkeablagerung bekommen. Dann habe ich Vicia Faba genommen, die schon von Nadson geprüft war, und damit wurden bessere Resultate erzielt. Ich benutzte bei diesen Versuchen ebensolche Wasserkultur im grossen, wie bei meiner früheren Untersuchung (l. c. 248); durch eine grosse Zahl der kultivierten Pflanzen werden die individuellen Abweichungen eliminiert und dann erhält man von jedem Gefäss 20—50 g (je nach der Samenart) Trockensubstanz, was die chemische Untersuchung erleichtert (für einige Bestimmungen braucht man ziemlich viel Material, z. B. für Asparaginbestimmung nehme ich gewöhnlich 5 g von diesen ziemlich asparaginreichen Objekten).

Zum Versuch mit Vicia Faba habe ich 4 Gefässe gehabt; während der ersten 10 Tage wuchsen alle Pflanzen im Wasser, dann wurden die Pflanzen des einen Gefässes (No. 1) zur Analyse getrocknet, im Gefäss No. 2 eine 10 %-Glycerinlösung, im Gefäss No. 3 eine ebensolche Zuckerlösung anstatt Wasser eingeführt. 1 In No. 4 war das Wasser zur Kontrole beibehalten. Die Zuckerlösung wurde alle 2 Tage, Glycerinlösung alle 3 Tage erneut.

Nach wenigen Tagen war es deutlich, dass bei den in Zuckerlösung gesetzten Pflanzen das Wachstum gehemmt wurde; dasselbe war bei den in Glycerinlösung sich befindenden Pflanzen der Fall, aber nicht in demselben Grade. Sie wuchsen doch, obgleich viel schwächer, als im Gefäss mit destilliertem Wasser. Die mikroskopische Untersuchung hat gezeigt, dass die Zucker-

<sup>1)</sup> Alle diese Flüssigkeiten enthielten auch KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, etwa 3 pro Mille in Summa.

lösung eine merkliche Stärkeablagerung hervorgerufen hat: die Stärkescheide bildete einen ununterbrochenen schwarzen Ring; in Glycerinlösung war die Stärkebildung sehr schwach. Ich muss bemerken, dass auch die in destilliertem Wasser gezogenen Pflanzen nicht absolut stärkefrei waren: Spuren von Stärke enthielten sie gewöhnlich.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass Wachstum mit Stärkeablagerung sich im umgekehrten Sinne verändert.

Nach 10 Tagen wurden alle Pflanzen bei 70°C. getrocknet und zerkleinert. Der chemischen Untersuchung wurden unterworfen:

- a) Keimlinge, die 10 Tage im Wasser vegetierten,
- b) Keimlinge, die 10 Tage in Wasser und 10 Tage in Zuckerlösung und
- c) Keimlinge, die alle 20 Tage in Wasser wuchsen.

Ich habe für alle diese Objekte folgende Bestimmungen ausgeführt: Gesamtstickstoff,¹) Proteinstickstoff,²) Amidstickstoff²) und Asparaginstickstoff.³) Eigentümlicherweise giebt bei Vicia Faba das Filtrat vom Kupferoxydhydratniederschlag keine Ausscheidung mit Phosphorwolframsäure, sogar bei längerem Stehen; es ist daraus zu schliessen, dass hier keine merklichen Mengen von organischen Basen und Peptonen vorhanden sind.

Die	Resultate	waren	folgende:
-----	-----------	-------	-----------

		einlinge im gesegen	Tage im Was	b simlinge, 10 mer, 10 Tage mag gezogen	C 20 tag. Keimlinge im- Wasser gesogen		
	<sup>0</sup> / <sub>0</sub> von Trockensubst.	0/0 von Ge- samtstickstoff		<sup>0</sup> / <sub>0</sub> von Ge- samtstickstoff	<sup>0</sup> / <sub>0</sub> von Trockensubst.	<sup>0</sup> / <sub>0</sub> von <del>Ge-</del> samtstickstoff	
Gesamtstickstoff Proteinstickstoff Amidstickstoff Asparaginstickstoff	4.89 2.72 2.20 1.00	55.62 44.99 20.48	4.92 2.65 2.37 1.10	53.30 47.69 22.02	5.73 2.66 3.15 1.68	46.41 53.59 29.43	

Es ist klar, dass hier keine Asparaginregeneration stattgefunden hat; die Zuckerlösung bringt blos den Eiweisszerfall, wie auch das Wachstum in Stillstand. Die Pflanze wird dadurch nur konserviert. Das wird ersichtlich, wenn man den

<sup>1)</sup> Nach KJELDAHL, 2) nach STUTZER, 8) nach SACHSSE.

Eiweisszerfall in den Fällen a und c mit dem im Fall b vergleicht. Um das deutlicher zu machen, gebe ich eine graphische Darstellung dieser Erscheinungen.

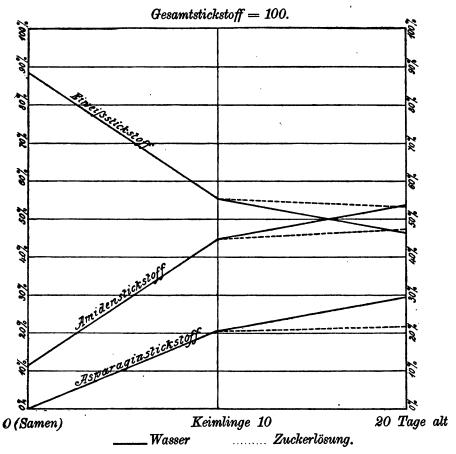


Fig. 1.

Es ist gewiss fraglich, ob wir das Resultat ohne weiteres verallgemeinern dürfen, d. h. ob wir das Recht haben, zu behaupten, dass das Asparagin niemals in der Dunkelheit regeneriert werden kann; jedenfalls können wir das für sehr wahrscheinlich halten, weil für die entgegengesetzte Ansicht ein experimenteller Beweis fehlt.

į

## b) let der Elweieszerfall bei der Keimung ein Oxydationsoder Hydratationsprozeus?

Wir sind noch nicht imstande, auf diese Frage eine entschiedene Antwort zu geben, und die Autoren, die auf diesem Gebiete arbeiten, haben darüber sehr verschiedene Meinungen. So schreibt E. Schulze in einer seiner vielen Abhandlungen über den Eiweissumsatz in der Pflanze folgendes:

"Der Prozess, welcher bei Einwirkung der Salzsäure auf die Eiweissstoffe sich abspielt und zur Bildung von Amidosäuren, Ammoniak, Lysin und Lysatin führt, kann als eine hydrolytische Spaltung bezeichnet werden; es ist zweifellos kein Oxydationsprozess, denn man setzt ja beim Kochen der Eiweissstoffe mit Salzsäure eine reduzierend wirkende Substanz, nämlich Zinnchlorür, zu. Wenn nun in den Kotyledonen der Keimpfianzen beim Zerfall von Eiweissstoffen Asparagin, Amidosäuren und Arginin sieh bilden, so wird man diesen letzteren Prozess nach der Qualität der dabei entstehenden Produkte doch gleichfalls für eine hydrolytische Spaltung erklären können."1

Dagegen wird derselbe Prozess von Palladin, 2) wie auch von Loew 3) im wesentlichen als eine Oxydation betrachtet, bei welcher Asparagin und Kohlenhydrate als Hauptprodukte der Sauerstoffwirkung auf die Eiweissstoffe entstehen. Nach dem Schema, welches von Palladin angenommen ist, soll der Prozess in folgender Weise vorgestellt werden: wenn wir die Formel des Proteins nach Lieberkühn (C<sub>72</sub>H<sub>112</sub>N<sub>18</sub>O<sub>22</sub>S) annehmen und davon neun Moleküle Asparagin abnehmen wollen, so bleibt der Rückstand C<sub>36</sub>H<sub>40</sub> (Schwefel wird dabei nicht berücksichtigt); dieser Rückstand soll bei der Oxydation Kohlenhydrate geben, die von Palladin überhaupt als Oxydationsprodukte der Eiweissstoffe betrachtet werden.

Wollen wir versuchen, diese Berechnung auf Grund unserer für Vicia sativa ausgeführten Analysen etwas zu verändern, nämlich, wir werden nicht den ganzen Stickstoff in Form von Asparagin abnehmen, sondern nur  $60\,^{\circ}/_{\circ}$  davon (s. l. c. S. 256), was in unserem Falle 11 Atome ausmacht und  $5^{\circ}/_{\circ}$  Molekülen

<sup>1)</sup> Landw. Jahrbücher 1892, 113.

Ber. d. d. Botan. Gesellschaft, Bd. V, 325 (ausführlicher russisch).
 Jahresber. 1889, 113 (Originalabh. im Sitzungsber. d. Physisch. Ges. zu München, 1889).

Asparagin entspricht; da wir keine eigentliche Gleichung, sondern nur ein Scheme schreiben, so behalten wir die Bruchteile der Atome bei:

Die verbliebenen 7 Stickstoffatome wollen wir mit soviel Atomen anderer Organogene abnehmen, dass sie eine Mischaug von Leucin und Amidovaleriansäure darstellen, da E. Schulze's Untersuchungen gezeigt haben, dass diese zwei Verbindungen zwischen den Amidosäuren bei Vicia sativa präralieren (in kleinen Quantitäten ist noch Phenylamidopropionsäure vorhanden und Spuren von Tyrosin). In welcher Proportien die oben erwähnten zwei Säuren gemischt sind, das wissen wir eigentlich nicht; aber da die Differenz zwischen Leucin und Amidovaleriansäure nur durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe verursacht wird, glaube ich bei dieser approximativen Berechnung nicht viel Gewicht darauf legen und annehmen zu dürfen, dass wir es mit 4 Molekülen Leucin und 3 Molekülen Amidovaleriansäure zu thun haben.

Dann haben wir folgendes:

Wenn wir Wasser in die Reaktion einführen wollen, so haben wir nur  $C_{10}^{1}/_{2}$  als Rest. Es ist erstens viel weniger, als in obenerwähntem Schema, und zweitens, unser Rest braucht nicht oxydiert zu werden, um sich in Kohlenhydrat umzuwandeln: einfache Hydratation ist genügend.

Man könnte darum die Kohlenhydrate als Hydratationsprodukte der Eiweisskörper bezeichnen; man muss aber bemerken, dass die Bildung von Kohlenhydraten bei der Spaltung der Eiweissstoffe keine festgestellte Thatsache ist, und solange eine quantitative Bestimmung aller Zerfallsprodukte nicht vorliegt, können wir von der Grösse des Kohlenstoffrestes nichts genaues wissen. Man könnte sogar voraussetzen, dass dieser Rest garnicht existiert, dass der ganze Kohlenstoff durch Bildung sehr kohlenstoffreicher Verbindungen verbraucht wird; wir haben schon erwähnt, dass E. Schulze bei Vicia sativa kleine Quantitäten von Phenylamidopropionsäure und Spuren

von Tyrosin gefunden hat. Solche Voraussetzung scheint doch unwahrscheinlich zu sein: wenn der Eiweisszerfall nichts anderes wäre, als einfache Spaltung auf Amidoverbindungen, die dann unverändert bleiben, dann könnte man denken, dass bei Lichtwirkung ohne Kohlenstoffassimilation wieder Eiweissregeneration aus Zersetzungsprodukten stattfinden wird; das ist aber nicht der Fall, wie wir aus Pfeffen's Versuche wissen: 1) dieser Forscher hat Lupinenkeimlinge in kohlensäurefreier Atmosphäre der Lichtwirkung unterworfen; dabei war das Asparagin unverbraucht geblieben, während es bei assimilierenden Kontrolpflanzen schon lange verschwunden war.

Es scheint also, dass der oben erwähnte Kohlenstoffrest existiert und aller Wahrscheinlichkeit nach als Atmungsmaterial fungiert; wenn aber dabei Kohlenhydrate entstehen, so brauchen wir nicht diese als Oxydationsprodukte der Eiweissstoffe zu betrachten: eher sind sie Hydratationsprodukte, die später der Oxydation unterliegen, indem sie Atmungsmaterial liefern.

Eine Untersuchung der Pflanzen, die in sauerstofffreier Atmosphäre verweilen, könnte unsere Vorstellungen über diese Prozesse wahrscheinlich klarer machen; leider aber widersprechen die bis jetzt gemachten Arbeiten sich untereinander.

## c) Zusammenstellung der für Vicia sativa gefundenen Zahlen.

Da ich meine früher gemachten Bestimmungen durch einige neue ergänzt habe, so will ich jetzt das allgemeine Bild der Keimung darstellen, soweit es unsere Zahlen gestatten.

Es waren nämlich von mir Rohfaserbestimmungen ausgeführt, die folgende Zahlen gaben:

Samen Keimlinge 10 20 30 40 Tage alt  $6.64^{\circ}/_{0}$  9.17 $^{\circ}/_{0}$  12.13 $^{\circ}/_{0}$  13.98 $^{\circ}/_{0}$  16.63 $^{\circ}/_{0}$  in Prozenten der Trockensubstanz.

Dann hat Herr Schorgen im hiesigen Laboratorium Furfurolbestimmungen nach Flint und Tollens<sup>2</sup>) ausgeführt und dabei erhalten:

für Samen Keimlinge 20 40 Tage alt  $2.35^{\circ}/_{0}$   $3.82^{\circ}/_{0}$   $4.85^{\circ}/_{0}$ .

Wenn wir annehmen wollen, dass wir in unserem Fall mit Pentosanen zu thun haben, die 50% Furfurol liefern, so

Monatsber. d. Berl. Akademie, Dezember 1873, 780.
 Landw. Vers.-Stat., Bd. XLII.

brauchen wir nur die obigen Zahlen zu verdoppeln, um Pentosanengehalt (annähernd) in Prozenten auszudrücken:

Samen	Keimlinge 10	20	30	40 Tage alt
4.70	(6.17)	7.64	(8.67)	9.70 %
	interpoliert		interpoliert.	

Um den Gang der Keimung klarer darzustellen, habe ich ausgerechnet, wie sich dabei 100 g Samensubstanz weiter verhalten werden, wie jeder einzelne Stoff zu- resp. abnehmen wird; also gebe ich unten nicht Prozentzahlen, sondern Gramm von jeder Substanz für jedes Stadium.

•	0	10	20	30	40 Tage alt
Proteinstoffe	28.50	15.28	10.60	- 8.84	8.86
Asparagin	(0.32)?	5.54	7.86	8.77	9.92
Amidosäuren	(2.52)?	7.63	10.19	10.90	10.57
Org. Basen	2.25	3.52	2.62	1.55	1.50
Stärke	37.82	17.44	9.93	3.94	2.59
Lösliche Kohlenhydrate.	5.59	8.75	7.67	6.27	4.05
(darin Glukose)	0	(2.43)	0	0	0
Atherextrakt	0.80	1.31	1.20	1.11	1.07
Asche	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27
Rohfaser	6.64	7.70	9.15	9.65	10.98
Hémicellulosen	4.70	5.25	5.80	6.10	6.40
Gewichtsverlust					
(Atmungsenergie)	0	15.98	24.26	30.86	34.09
Summa	92.41	91.67	92.55	91.26	93.30
Bleibt unbestimmt	7.59	8.33	7.45	8.74	6.70.

Ich muss hinzufügen, dass die Zahlen in der Rubrik "Amidosäuren" in der Weise erhalten wurden, dass der Stickstoff im Filtrat von Phosphorwolframsäureniederschlag mit dem Koeffizienten multipliziert worden ist, welcher einer Mittelzahl zwischen dem Koeffizienten für Leucin und Amidovaleriansäure entspricht. In der Rubrik "organ. Basen" war angenommen, dass wir mit Cholin allein zu thun haben. Ich wage die Zahlen für Hemicellulosen mit anderen zu summieren, da es durch speciellen Versuch gefunden war, dass die Rohfaser in unserem Fall sehr wenig Hemicellulosen enthält (es liefert nur  $0.73\,$ °/o Furfurol).

Ich lasse noch die graphische Darstellung folgen.

::0'

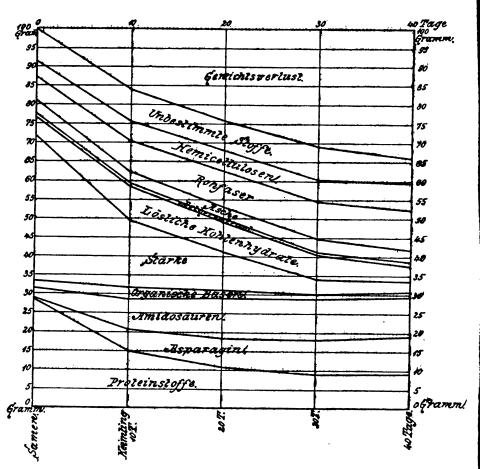


Fig. 2.

## Analytische Belege. Gesamtstickstoffbestimmungen.<sup>1</sup>)

_								_
	Substanz	An- gewandte Menge	A 1/10 north. Baryt.	B Stickstoff	e Stickstoff der ange- vandten Substans	Mittel	% der Trocken- substanz	Sticktoff in der
1	Keimlinge 10 Tage alt (im Wasser gezogen)	a) 0.5850 b) 0.6488 c) 0.5082 d) 0.6530				4.69	95.82	4.89
2	Keimlinge 20 Tage alt (10 T. Wasser + 10 T. Zuckerl.)	a) 0.7415	28.8	33.32	4.49	(4.49)	91.32	4.92
3	Keimlinge 20 Tage alt (nur im Wasser gezogen)	a) 0.4078 b) 0.4780	15.5 18.0	21.70 25.20	5.3 <b>2</b> 5. <b>27</b>	<b>5.30</b>	92.36	5.73
	Proteinstic	kstoffb	estir	nmun	gen.	•		
1	Keimlinge 10 Tage alt (im Wasser gezogen)	a) 0.7872 b) 0.7712		20.58 20.16		2.61	95.82	2.72
2	Keimlinge 20 Tage alt (10 T. Wasser + 10 T. Zuckerl.)	a) 1.0524 b) 0.8639			2.39 2.46	2.42	91.32	2.62
3	Keimlinge 20 Tage alt (nur im Wasser gezogen)	a) 0.7940 b) 0.7044	14.0 12.4		2.47 2.46	2.46	92.36	2.66
	Bestimmunge	n des A	mide	stick	stof	fs.		

	Substanz	Zur Extrakt- bereitung an- gewandte Menge g	Angewandter Teil d. Extraktes	S 1/10 norm. Baryt- E lauge gesättigt;	N mg	N der angew.	Mittel	N d. Trocken- substanz
1	Keimlinge 10 Tage alt (im Wasser gezogen)	1.5584	1/5	4.7	6.58	2.11	(2.11)	2.20
2	Keimlinge 20 Tage alt (10 T. Wasser + 10 T. Zuckerl.)	1.9163	$\begin{array}{c} a)^{1}/_{5} \\ b)^{1}/_{5} \end{array}$	6.0 5.9	8.40 8.26	2.18 2.15	2.16	2.37
3	Keimlinge 20 Tage alt (nur im Wasser gezogen)	1.4984	1/8	10.4	14.56	2.91	(2.91)	3.15

<sup>1)</sup> Sämtliche Stickstoff bestimmungen wurden nach Kjeldahl ausgeführt und zwar nach Böttcher Modifikation, d. h. beim Verbrennen 0.5 g Quecksilber eingeführt, destilliert aber ohne K<sub>2</sub>S-Zusatz, mit Zinkstaub allein; da einige Mal Kontrolversuche gemacht wurden, die gute Resultate lieferten, so habe ich bekommen:

mit  $K_2S$ : 4.68 2.46 2.18 2.46 %, N, ohne  $K_2S$ : 4.75 2.39 2.15 2.47.

Titriert wurde mit  $\sqrt[1]{}_{10}$  normalen Lösungen von  $H_2SO_4$  und Ba  $(OH)_2$ , als Indikator Rosolsäure benutzt.

470 D. Prianschnikow: Weitere Beiträge z. Kenntnis d. Keimungsvorgänge.

Bestimmungen des Asparaginstickstoffs.

	Substanz	Zur Extrakt- og bereit. ange- wandte Menge	Angewandter Teil d. Extraktes	S Ammoniak	B Stickstoff	Stickstoff der an- Sevandten Substans (verdoppelt)	Mittel	Stickstoff in der Trockensubstans
1	Keimlinge 10 Tage alt (im Wasser gezogen)	5.0000	a) <sup>2</sup> / <sub>5</sub> b) <sup>2</sup> / <sub>5</sub>	7.0 6.8	9.80 9.52	0.98 0.95	0.96	1.00
2	Keimlinge 20 Tage alt (10 T. im Wasser, 10 T. in Zuckerlösung)	5.0000	a) 1/2 b) 1/2	8.9 9.1	12.46 12.74	1.00 1.02	} 1.01	1.10
3	Keimlinge 20 Tage alt (nur im Wasser gezogen)	5.0000	a) 1/2 b) 1/2	14.2 13.7	19.88 19.18	1.59 1.53	} 1.56	1.68

Moskau, Landw. Institut zu Petrowskoje-Rasumowskoje.

# Über die Zusammensetzung der Mispel, Mespilus germanica L.

Von

#### Dr. WILHELM BERSCH.

(Mitteilung der k. k. landw. chem. Versuchs-Station Wien.)

Die Früchte des Mispelstrauches, welcher in Mittel- und Süddeutschland heimisch ist und zur Familie der Pomaceen gehört, sind kugelförmig, von einer braunen, lederartigen Schale umgeben und tragen an der Spitze eine grosse, tellerförmige Scheibe von der Breite der Frucht, welche von den fünf bleibenden Kelchblättern gekrönt wird. Ihres angenehmen, säuerlichsüssen Geschmackes wegen wird die Frucht vielfach genossen; ebenso findet sie zur Darstellung von Mispelwein Verwendung. Ursprünglich ist das Fruchtfleisch gelblich-weiss gefärbt, hart und schmeckt unangenehm zusammenziehend, nach mehrwöchentlichem Lagern jedoch wird es braun, teigig und sehr wohlschmeckend.

Da in der Litteratur keine Angaben über die Zusammensetzung dieser Frucht vorhanden sind, habe ich dieselbe näher untersucht. Zur Analyse gelangten einerseits ganze Früchte, andererseits die Schale, das Fruchtfleisch und die Kerne derselben. Vom Fruchtfleisch wurde die Schale durch sorgfältiges Abziehen gewonnen; eine Trennung des Fruchtfleisches von den Kernen gelang leicht, indem ersteres durch ein engmaschiges Sieb gedrückt wurde, auf dem die Kerne verblieben. Diese wurden durch Abreiben mit einem Tuche von dem hartnäckig anhaftendem Fruchtfleische so weit als möglich gereinigt. Die Entfernung der letzten Anteile desselben gelang erst nach dem Trocknen, indem es sich dann durch anhaltendes Schütteln der Kerne in einem Stöpselglase leicht abstossen liess.

Neben Apfelsäure war in den Mispeln auch Essigsäure nachweisbar und zwar in einer Menge von 0.03 %. Überdies

ergab die Flüssigkeit, welche durch Destillieren der zerdrückten Mispeln im Wasserdampfstrome, Neutralisieren derselben und wiederholtes Rektifizieren erhalten wurde, eine deutliche Jodoformreaktion; in den Mispeln ist daher, sofern sie sich in dem erwähnten teigigen Zustande befinden, stets eine Spur Alkohol vorhanden.

Der Saft der Mispeln, welche auch eine grosse Menge von Pektinkörpern enthalten, ist stark linksdrehend; der darin vorhandene Zucker wurde als Invertzucker erkannt. Ganze Mispeln zeigten folgende Zusammensetzung:

							Fı	is	che Substanz:	Trockensubstanz
Wasser									69.13 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
Protein								٠	0.86 ,	2.79 %
Fett .							٠		0.32 ",	1.04 "
Zucker.										36.08 ",
Stickstoff										40. <del>9</del> 8 "
Rohfaser	•	•	•	•	•	•		•	5. <b>08</b> "	16.29 "
Asche .	•	•	•	•	•	•	٠.	٠	0.87 "	2.82 ,
									100.00 %	100.00 %

#### Die Schale der Mispeln enthält:

							F	ris	che Substanz:	Trockensubstanz
Wasser									63.14 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
									1.52 ,	4.12 %
Fett .									0.98	2.66
Stickstof	ifre	ie	Ex	tra	kti	vst	offe		26.77 ",	72.62 ,
Rohfaser									6.45 "	17.51 "
Asche .			•		•		•		1.14 "	3.09 "
									100.00 %	100.00 %

Das Fruchtsleisch, welches seiner Menge nach den grössten Teil der Mispelfrucht bildet, enthält:

	Ŧ	rische Substanz:	Trockensubstanz:
Wasser		. 75.21 %	<del></del> ,
Protein		. 0.65 "	2.62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Fett		. 0.14 "	0.57
			48.56 "
	Extraktivetof		37.63 "
			7.35 "
Asche		. 0.81 "	3.27 "
		100.00 %	100.00 %

Die Kerne, welche eine sehr stark entwickelte, ungewein harte Schale, doch nur ein verhältnismässig kleines Endosperm hesitzen, enthielten:

							Fı	ris	che Substanz:	Trockensubstanz:
Wasser									38.42 %	_
Protein									1.57 "	2.55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Fett .									0.38 "	0.62
Stickstoff	fre	ie	Ex	tra	kti	vst	offe	٠.	28.73 ",	46.66 ",
Rohfaser									29.88 ",	48.52 ″,
Asche .									1.02 "	1.65 "
								_	100.00 %	100.00 0/0

Die Mispeln sind sehr reich an Pektinkörpern, und selbst der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Saft gelatiniert noch sehr leicht.

# Die Zusammensetzung verschiedener Melonensorten.

Von

#### Dr. WILHELM BERSCH.

(Mitteilung der k. k. landw. chem. Versuchs-Station Wien.)

In der Literatur finden sich nur sehr wenige Angaben über die Zusammensetzung der Melonen im allgemeinen vor. Ich unternahm es daher, einige Melonensorten, welche in grösserer Menge auf den Wiener Markt gebracht werden, zu untersuchen. Es waren dies die unter dem Namen Zuckermelonen, ferner Persicaner und Wassermelonen bekannten Sorten. Die hierbei zur Anwendung gelangten Methoden waren jene der gewöhnlichen Futtermittel-Untersuchung; besonderes Gewicht wurde jedoch auf die Bestimmung der Zuckermenge einerseits, andererseits auf die Natur des in den Melonen vorhandenen Zuckers selbst gelegt. Hierbei ergab es sich, dass in den untersuchten Melonensorten ausschliesslich Dextrose vorhanden war.

Zur Untersuchung war es notwendig, die sehr wasserreiche Substanz vorher soweit zu trocknen, dass dieselbe zerkleinert werden konnte. Dies war deshalb mit Schwierigkeiten verbunden, weil sich das Fruchtsleisch der Melonen, wenn es bei  $100^{\circ}$  getrocknet wird, braun färbt und sich der Zucker teil-

weise karamelisiert. Diese Erscheinung ist jedenfalls auf die Einwirkung der organischen Säuren zurückzuführen, da sie auch bei der Trocknung im indifferenten Hartstrome auftritt.

Von jeder Melonensorte wurde getrennt einerseits die Zusammensetzung des Fruchtsleisches, andererseits die der ganzen Frucht ermittelt. Als Fruchtsleisch wurde jener Teil angesehen, der nach Entsernung der Schale, der Samen und des dieselben umhüllenden Gewebes übrig blieb, also der, welcher gegessen zu werden pflegt. Ferner wurde der Zucker sowohl in der frischen Substanz, als auch in dem bei 300 Atmosphären Druck in der hydraulischen Presse gewonnenen Saste bestimmt. Die Zuckerbestimmung im Saste geschah nach der für Rübensäste angegebenen Methode von Sickel, indem 26.048 g Sast in einem bis zur Marke 100 ccm fassenden Kolben mit einigen Tropsen Bleiessig geklärt und dann mit absolutem Alkohol, nachdem einige Zeit im Wasserbade erwärmt worden war, aufgefüllt wurden.

Die der Untersuchung unterzogenen Zuckermelonen waren grosse schöne Exemplare mit einem durchschnittlichen Gewichte von 3184 g. Sie waren vollkommen reif, ja einzelne derselben zeigten schon Anzeichen der beginnenden Überreife. Die ganzen Melonen waren folgendermassen zusammengesetzt:

Bei 300 Atmosphären Druck wurden 70.09 °/<sub>0</sub> Saft gewonnen. Der Saft war, nach der oben mitgeteilten Methode behandelt, optisch rechtsdrehend. Die Bestimmung des darin enthaltenen Zuckers ergab nach der Methode Allihn 3.15 °/<sub>0</sub> Dextrose. Nach erfolgter Inversion, wobei die Meissl'sche Vorschrift zur Anwendung gelangte, ergaben sich 3.20 °/<sub>0</sub> Dextrose. Es ist somit die Anwesenheit von Saccharose ausgeschlossen. Die Zusammensetzung der Zuckermelonen ergiebt sich aus nachfolgenden Analysen:

#### Zuckermelone.

		Fruchtfleisch:	Ganze Frucht:
Wasser		. 95.150 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$92.852^{\circ}/_{0}$
Protein		. 0.649 ,	1.592 ,
Fett			0.481 "
Dextrose		. 3.430 "	2.596 "
Stickstofffreie	Stoffe	. 0.014 "	0.927 "
Rohfaser		. 0.331 "	1.064 "
Asche		. 0.344 "	0.488 "
		100.000 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	100.000 %

		Tro	kensubstanz:	
			Fruchtsleisch:	Ganze Frucht:
Protein			. 13.394 %	22 250 º/ <sub>0</sub>
			. 1.694 ,,	22 250 % 6.728 , 36 320 ,
Dextrose			. 70.632 ,,	36 320 ,,
Stickstofffreie	Stoffe	٠.	. 0.289 ,,	12.970 ,,
Rohfaser			. 6.897 ,,	14.890 ,,
Asche			. 7.094 ,,	6.842 ,,
			100.000 0/0	100.000 %

Die Persicaner Melonen sind bedeutend kleiner als die Zuckermelonen, wie diese von gelber Farbe und glatter Oberfläche. Das Durchschnittsgewicht eines Stückes betrug 821 g. Die Melone setzte sich folgendermassen zusammen:

> Schale . . . . . 42.39% Fruchtfleisch . . . 49.03 ,, Innerstes . . . 8.58 ,,

An Saft wurden 72.03 % gewonnen. Im Safte wurden vor der Inversion 2.19, nach der Inversion 2.25 % Dextrose gefunden. Der Saft war rechtsdrehend. Die Zusammensetzung der Persicaner Melone ergiebt sich aus nachstehenden Zahlen:

Persicaner Melone.									
Fruchtfleisch:	Ganze Frucht:								
Wasser 95.900 $^{0}/_{0}$	93.870 %								
Protein 0.484 "	1.270 ,								
Fett 0.076 ",	0.806								
Dextrose 2.700 ",	1.850 ",								
Stickstofffreie Stoffe 0.141 "	0.275 "								
Rohfaser 0.346 ",	1.321 "								
Asche 0.353 ",	0.608 "								
100.000 %	100.000 0/0								
Trockensubstanz:									
Protein $11.800^{0}/_{0}$	20,710 %								
Fett 1.854 "	13.140 ,								
Dextrose 65.850 ",	30.180 "								
Stickstofffreie Stoffe 3.439 "	4.485 ",								
Rohfaser 8.439 ",	21.550 "								
Asche 8.618 "	9.935 "								
100.000 0/0	100.000 %								

Die Wassermelonen sind, wie bekannt, grün, kugelförmig, mit rotem Fruchtfleische und schwarzen Samen, und werden insbesondere in Ungarn in grosser Menge gebaut; sehr genügsam in ihren Ansprüchen an den Boden, decken sie in vielen wasserarmen Distrikten während der heissen Jahreszeit nahezu ausschliesslich den Bedarf der Bevölkerung an Flüssigkeit. Vermöge des grossen Ertrages, welchen dieselben liefern, wurde auch schon der Gedanke erwogen, ob es nicht möglich wäre, dieselben auf Spiritus zu verarbeiten.

Das Durchschnittsgewicht dieser Melonen, welche vollkommen frisch waren und ein festes, kerniges Fleisch besassen, betrug 1110 g. Die einzelnen Melonen bestanden aus:

Bei 300 Atmosphären Druck wurden  $87.69\,^{\circ}/_{o}$  Saft erpresst. Die Zuckerbestimmung im Safte ergab vor der Inversion  $4.64\,^{\circ}/_{o}$ , nach derselben  $4.68\,^{\circ}/_{o}$  Dextrose. Die Zusammensetzung der Melonen war folgende:

				W	$a_{\mathbf{a}}$	886	ermelone.		
						]	Fruchtfleisch:	Ganze Frucht:	
Wasser							93.690°/ <sub>0</sub>	93.440 %	
Protein							0.614 ,,	0.902 ,,	
Fett .							0.067 ,,	0.452	
Dextrose .							4.210 ,,	2.450	
Stickstofff			ffe				1.070 ,,	1.426 ,,	
Rohfaser					•		0.123 ,,	1.011	
Asche .		•		•			0.226 ,,	0.319 ,,	
							100.000 0/0	100.000 %	
Trockensubstanz:									
Protein							$9.731^{\circ}/_{0}$	13.740%	
Fett .							1.062 ,,	6.890 ,,	
Dextrose							66.730 .,	37.360 ,,	
Stickstofff			offe				16.946	21.740 ,,	
Rohfaser							1.949 ,,	15.410	
Asche .		•				•	3.582 "	4.860 ,,	
100.000 % 100.000 %									

Aus diesen Analysen der Wassermelone geht hervor, dass dieselbe eigentlich ihren Namen als Wassermelone nicht verdient, indem sie von sämtlichen untersuchten 3 Sorten keinen besonders abweichenden Wassergehalt aufweist; doch ist sie weitaus am saftreichsten, was aus der angegebenen, bei 300 Atmosphären Druck erhaltenen Saftmenge hervorgeht. Diese Melonen enthielten auch die grösste Menge Dextrose, bezogen auf die ursprüngliche Substanz, was jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben ist, dass dieselben am frischesten waren.

Die Darstellung des Zuckers selbst aus den Melonen führte der verhältnismässig geringen, bisher zur Verfügung stehenden Substanzmenge wegen vorläufig zu keinem befriedigenden Resultate.

Die Untersuchung wird jedoch im kommenden Jahre bei verschiedenen, wohl charakterisierten Melonensorten fortgesetzt und auch auf die Bestimmung der organischen Säuren, sowie der Natur der Eiweisskörper ausgedehnt werden.

# Fachlitterarische Eingänge.

- Dr. Adolf Mayer: Lehrhuch der Agrikultuchemie. I. Teil. Die Ernährung der grünen Gewächse. In 25 Vorlesungen. Zum Gebrauch an Universitäten etc. und zum Selbstunterricht. Mit Abbildungen und 1 lithograph. Tafel. II. Teil, 2. Abteilung. Die Düngerlehre. In 12 Vorlesungen. 4. verb. Aufl. Heidelberg 1895. 8. 424 bezw. 222 S.
- Prof. Dr. Adolf Emmerling: Agrikulturchemische Untersuchungen, Versuche und Analysen mit besonderer Berücksichtigung schleswig-holsteinischer Landesverhältnisse. Festschrift, gewidmet den schleswig-holsteinischen Landwirten als ein Rückblick auf die 25 jährige Thätigkeit der agrikultur-chemischen Vers.-Stat. zu Kiel. Kiel 1895. 8. 398 S.
- F. FITTICA: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, begründet von J. von Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung von A. Bornträger, O. T. Christensen, A. Elsas, Fabrion, O. Fuchs, C. Hell, A. Kehrer, C. Kleber, F. W. Kuster, C. Laar, E. Ludwig, A. Smita, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner, H. Weyer herausgegeben. Für 1890. 4. Heft. Braunschweig 1895. 8. 3219 S.
- Prof. Dr. B. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. 2. Bd. Breslau 1895. 8. 407 S.
- Sir J. B. Lawes Bart. etc. und Sir J. H. Gilbert L. S. D. etc.: The Rothamsted Experiments being an account of the results of the Agric. investigations conducted at Rothamsted over a period of 50 years. Edinburgh und London 1895. 8. 354 S.
- M. A. Muntz: Les Vignes. Recherches expérimentales sur leur culture et leur exploitation. Paris 1895. 8. 58 S.
- Prof. Dr. H. Rodewald: Untersuchungen über die Quellung der Stärke. Kiel und Leipzig 1896. 8. 87 S.
- Prof. Dr. Wohltmann: Wie zieht man hochfeine Braugerste. Berlin 1895. 8. 31 S.
- Dr. B. Jönsson: Frökontrollens nuvarende standpunkt och utveckling inom utlandet, jemte dess förhållende till fröhandeln. Stockholm 1895. 8. 81 S.
- Abhandlungen, herausgegeben vom naturwissenschaftlichen Verein zu Bremen. XIII. Bd. 2. Heft (mit 3 Tafeln). Bremen. 8. 192 und 63 S.
- Dr. A. Hilger und Dr. Th. Dietrich: Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie. Neue Folge. XVII. 1894. Unter Mitwirkung von Th. Bokobny, Fr. Erk, E. Haselhoff, A. Hebebrand, L. Hiltner, J. Immendorff, C. Mai, J. Mayrhofer, H. Böttger, E. Späth, H. Tiemann. Berlin 1895. Verlagsbuchhandlung Paul Parey. 8. 698 S.

